

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 2月 4日
Date of Application:

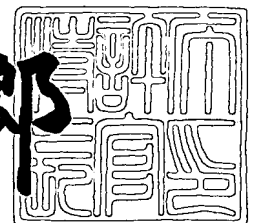
出願番号 特願2003-026849
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP2003-026849]

出願人 富士写真フイルム株式会社
Applicant(s):

2003年 7月10日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3056172

【書類名】 特許願

【整理番号】 A31005J

【提出日】 平成15年 2月 4日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C09K 19/00
G02B 5/30

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 桜井 靖也

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 110000109

【氏名又は名称】 特許業務法人特許事務所サイクス

【代表者】 今村 正純

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 170347

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0205141

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 液晶組成物、それを用いた位相差板、円偏光板、及び画像表示装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 液晶性化合物と、架橋性基を有する非液晶性ポリマーとを含有する液晶組成物。

【請求項 2】 架橋性基を有する非液晶性ポリマーが、一般式 (III) で表される繰り返し単位を含むポリマーである請求項 1 に記載の液晶組成物。

一般式 (III)

(一般式 (III) 中、 R^{31} は水素原子又は炭素原子数 1 以上 4 以下のアルキル基を表す。 P^{31} はエチレン性不飽和基を含む一価の基であり、 L^{31} は単結合もしくは二価の連結基を表す。)

【請求項 3】 一般式 (III) 中、 R^{31} が水素原子又はメチル基であり、 P^{31} がアクリロイル基、メタクリロイル基及びスチリル基から選ばれる基を含む一価の基であり、 L^{31} がアリーレン基、 $*-COO-$ 、 $*-CONH-$ 又は $*-OCO-$ ($*$ は主鎖に連結する位置を表す) である請求項 2 に記載の液晶組成物。

【請求項 4】 3 次元 S P 値を用いて算出される δa 値において、架橋性基を有する非液晶性ポリマーの δa 値が、液晶性化合物の δa 値よりも小さい請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の液晶組成物。

【請求項 5】 透明支持体上に、請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の液晶組成物から形成される少なくとも 1 層の光学異方性層を有する位相差板。

【請求項 6】 透明支持体上に、少なくとも 2 層の光学異方性層を有し、少なくとも 1 層の光学異方性層が請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の液晶組成物から形成される光学異方性層を有する位相差板。

【請求項 7】 少なくとも 2 層の光学異方性層同士の間、実質的に配向膜層を有さない請求項 6 に記載の位相差板。

【請求項 8】 光学異方性層の下層の遅相軸と光学異方性層の上層の遅相軸とのなす角度が実質的に 60° であり、一方の光学異方性層の波長 550 nm における位相差が実質的に π であり、もう一方の光学異方性層の波長 550 nm にお

る位相差が実質的に $\pi/2$ である請求項 6 又は 7 に記載の位相差板。

【請求項 9】 請求項 8 に記載の位相差板と、該位相差板の波長 5 5 0 n m における位相差が実質的に π である層の側に偏光板とを有し、該偏光板の偏光の透過軸と前記位相差が実質的に π である層の遅相軸とのなす角が 15° 又は 75° である円偏光板。

【請求項 1 0】 請求項 5 ～ 8 のいずれか 1 項に記載の位相差板、又は請求項 9 に記載の円偏光板を有する画像表示装置。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、液晶性化合物を含む液晶組成物及び該液晶組成物を用いた光学異方性層を有する位相差板に関する。また該位相差板が 2 層以上の光学異方性層を有する場合、2 つの光学異方性層の間に配向膜層を設けない位相差板に関する。さらにこれら位相差板を用いた画像表示装置に関するものである。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

光学異方性材料からなる位相差板は、LCD 表示装置において必要な材料である。一種類の材料では、所望とする光学性能が達成できない場合は複数の光学材料を使用する場合がある。たとえば反射型液晶表示装置において $\lambda/4$ 板が使用されているが、R、G、B のいずれの波長域においても該 $\lambda/4$ 板の位相差は波長の $1/4$ であるような広帯域性を求められているが、かかる光学性能を 1 種の材料で満足することは難しく、 $\lambda/2$ 板と $\lambda/4$ 板が使用されている。これらの材料はおおのが数十 μm 以上の厚みを有しておりそれを粘着剤等で貼り合わせて使用している。これに対し、特開 2 0 0 1 - 4 8 3 7 号公報では長尺状の支持体に液晶性化合物からなる光学異方性層を 2 層積層して広帯域 $\lambda/4$ 板を作製する技術が開示されている。また、液晶化合物を固定化して得られる層を多層積層する技術が US 6 1 6 0 5 9 7 号明細書に開示されているが、液晶化合物を固定化して得られる層の間には配向膜層を別途形成しており、かかる積層方法では液晶化合物を塗布するためには必ずそのための配向膜を塗布する必要がある。つま

り、液晶性化合物の配向を固定化して光学異方性層を1層形成するためには配向膜と液晶化合物を少なくとも2回塗布しなければならず、製造経費が高いものになってしまい、安価な製造技術が求められていた。さらに、塗布回数が増えれば増えるほど、塗布あるいは液晶化合物の配向の不具合によって製品故障が起きる確率が同じであっても出来上がった位相差板としては不具合の個所が多くなってしまい、目的の位相差板の得率が悪くなってしまう。そのため、製造時における得率を上げる意味からも塗布回数を減らすことが求められている。

【0003】

添加剤を空気界面側に移行させて表面層を形成する技術が提案されているが、該技術では、界面活性材料を添加して液晶組成物の空気界面側の傾斜配向を制御している（特許文献1参照）。しかしながら、特許文献1には、空気界面側の表面層にラビングを施して更に重合性液晶組成物からなる光学異方性層を形成する技術に関しては記載も示唆もされていない。また、重合性液晶組成物に表面を平滑にするために界面活性剤をレベリング剤として添加する技術が提案されている（特許文献2及び3参照）。特許文献2及び3には、レベリング剤の機能は液晶組成物の表面張力を低下させることにあり、表面張力を低下させることによって膜厚ムラに起因する光学的なムラを低減できると記載されている。しかしながら、これらにおいても、更に重合性液晶組成物からなる光学異方性層を形成する技術に関しては記載も示唆もされていない。

【0004】

我々は、特許文献3に記載のレベリング剤を用いて重合性液晶化合物からなる1層の光学異方性層を作製し、その表面にラビング処理を施し、更にもう1層の光学異方性層を形成することを試みた。しかしながら、1層目の表面がべたつき、レベリング剤がラビング布に転写したり、2層目の光学異方性層の配向性も不十分であることが明らかになった。

【0005】

【特許文献1】

特開2000-105315号公報

【特許文献2】

特開平 11-148080 号公報

【特許文献 3】

特開平 8-231958 号公報

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明が解決しようとする課題は、液晶化合物の配向を固定化した層を有する位相差板において、固定化後の表面がべとつかず、表面を布などで擦っても添加剤などが転写しない位相差板、及び該位相差板の作製に有用な液晶組成物を提供することである。また、液晶化合物の配向を固定化した層を複数有する位相差板において、上層の液晶化合物を配向させるための配向膜を実質的に用いずに液晶化合物の配向を規制し固定化する方法で作製可能な位相差板、及び該位相差板の作製に有用な液晶組成物を提供することである。更には、該位相差板を用いた表示特性に優れた画像表示装置、及び画像表示装置の表示特性の向上に寄与する前記位相差板を用いた円偏光板を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】

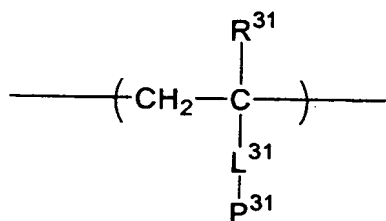
上記課題は、以下の手段によって達成された。

- (1) 液晶性化合物と、架橋性基を有する非液晶性ポリマーとを含有する液晶組成物。
- (2) 架橋性基を有する非液晶性ポリマーが、一般式 (III) で表される繰り返し単位を含むポリマーである (1) に記載の液晶組成物。

【0008】

一般式 (III)

【化 1】



【0 0 0 9】

(一般式 (III) 中、 R^{31} は水素原子又は炭素原子数 1 以上 4 以下のアルキル基を表す。 P^{31} はエチレン性不飽和基を含む一価の基であり、 L^{31} は単結合もしくは二価の連結基を表す。)

【0 0 1 0】

(3) 一般式 (III) 中、 R^{31} が水素原子又はメチル基であり、 P^{31} がアクリロイル基、メタクリロイル基及びスチリル基から選ばれる基を含む一価の基であり、 L^{31} がアリーレン基、 $*-COO-$ 、 $*-CONH-$ 又は $*-OCO-$ ($*$ は主鎖に連結する位置を表す) である (2) に記載の液晶組成物。

(4) 3次元 S P 値を用いて算出される δa 値において、架橋性基を有する非液晶性ポリマーの δa 値が、液晶性化合物の δa 値よりも小さい (1) ~ (3) のいずれかに記載の液晶組成物。

【0 0 1 1】

(5) 透明支持体上に、(1) ~ (4) のいずれかに記載の液晶組成物から形成される少なくとも 1 層の光学異方性層を有する位相差板。

(6) 透明支持体上に、少なくとも 2 層の光学異方性層を有し、少なくとも 1 層の光学異方性層が (1) ~ (4) のいずれかに記載の液晶組成物から形成される光学異方性層を有する位相差板。

(7) 少なくとも 2 層の光学異方性層同士の間、実質的に配向膜層を有さない (6) に記載の位相差板。

(8) 光学異方性層の下層の遅相軸と光学異方性層の上層の遅相軸とのなす角度が実質的に 60° であり、一方の光学異方性層の波長 550 nm における位相差が実質的に π であり、もう一方の光学異方性層の波長 550 nm における位相差が実質的に $\pi/2$ である (6) 又は (7) に記載の位相差板。

【0 0 1 2】

(9) (8) に記載の位相差板と、該位相差板の波長 550 nm における位相差が実質的に π である層の側に偏光板とを有し、該偏光板の偏光の透過軸と前記位相差が実質的に π である層の遅相軸とのなす角が 15° 又は 75° である円偏光板。

(10) (5) ~ (8) のいずれかに記載の位相差板、又は (9) に記載の円偏光板を有する画像表示装置。

【0013】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明の液晶組成物は、液晶性化合物（以下、「液晶性分子」とも称する）及び架橋性基を有する非液晶性ポリマー（以下、「架橋性ポリマー」とも称する）を必須の成分として含有する。本発明の液晶組成物は、液晶性化合物からなる光学異方性層を形成するのに有用であり、該層を有する位相差板等の光学部材の作製に有用である。

【0014】

前記液晶性分子としては、棒状液晶性分子又はディスコティック液晶性分子が好ましい。液晶性分子は、光学異方性層において、実質的に均一に配向していることが好ましく、実質的に均一に配向している状態で固定されていることがさらに好ましく、重合反応により液晶性分子が固定されていることが最も好ましい。また、光学異方性層中での液晶性分子の配向は、分子の長軸が基板にほぼ水平な配向（水平配向）が好ましく、光学異方性層を少なくとも2層有する場合、すべての光学異方性層がともに水平配向であることが好ましい。

【0015】

棒状液晶性分子としては、アゾメチン類、アゾキシ類、シアノビフェニル類、シアノフェニルエステル類、安息香酸エステル類、シクロヘキサンカルボン酸フェニルエステル類、シアノフェニルシクロヘキサン類、シアノ置換フェニルピリミジン類、アルコキシ置換フェニルピリミジン類、フェニルジオキサン類、トラン類及びアルケニルシクロヘキシルベンゾニトリル類が好ましく用いられる。以上のような低分子液晶性分子だけではなく、高分子液晶性分子も用いることができる。

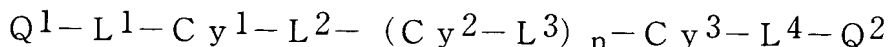
【0016】

棒状液晶性分子を重合によって配向を固定することがより好ましく、重合性棒状液晶性分子としては、M a k r o m o l . C h e m . , 190巻、2255頁

(1989年)、Advanced Materials 5巻、107頁(1993年)、米国特許4683327号、同5622648号、同5770107号、WO95/22586号、同95/24455号、同97/00600号、同98/23580号、同98/52905号、特開平1-272551号、同6-16616号、同7-110469号、同11-80081号、及び特願2001-64627号などの各公報及び明細書に記載の化合物を用いることができる。より好ましくは、下記一般式(I)にて表される化合物である。

【0017】

一般式(I)



式中、 Q^1 及び Q^2 はそれぞれ独立に重合性基であり、 L^1 及び L^4 はそれぞれ独立に二価の連結基であり、 L^2 及び L^3 はそれぞれ独立に単結合又は二価の連結基であり、 Cy^1 、 Cy^2 及び Cy^3 はそれぞれ独立に二価の環状基であり、 n は0、1又は2である。

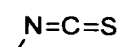
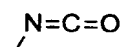
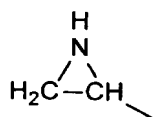
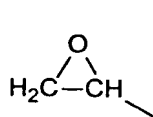
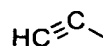
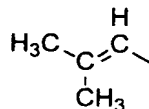
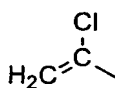
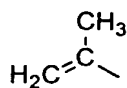
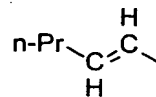
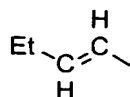
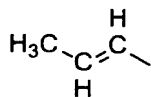
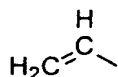
【0018】

以下に、さらに前記一般式(I)で表される重合性棒状液晶化合物について説明する。

式中、 Q^1 及び Q^2 はそれぞれ独立に重合性基である。重合性基の重合反応は、付加重合(開環重合を含む)又は縮合重合であることが好ましい。言い換えると、重合性基は、付加重合反応又は縮合重合反応が可能な官能基であることが好ましい。以下に重合性基の例を示す。

【0019】

【化2】



【0020】

L¹及びL⁴はそれぞれ独立に二価の連結基である。L¹及びL⁴はそれぞれ独立に、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{NR}^2-$ 、二価の鎖状基、二価の環状基及びそれらの組み合わせからなる群より選ばれる二価の連結基であることが好ましい。上記R²は炭素原子数が1～7のアルキル基又は水素原子である。

組み合わせからなる二価の連結基の例を以下に示す。ここで、左側がQ (Q¹又はQ²) に、右側がC_y (C_y¹又はC_y³) に結合する。

【0021】

L-1: $-\text{CO}-\text{O}-$ 二価の鎖状基 $-\text{O}-$

L-2: $-\text{CO}-\text{O}-$ 二価の鎖状基 $-\text{O}-\text{CO}-$

L-3: $-\text{CO}-\text{O}-$ 二価の鎖状基 $-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-$

L-4: $-\text{CO}-\text{O}-$ 二価の鎖状基 $-\text{O}-$ 二価の環状基 $-$

L-5: $-\text{CO}-\text{O}-$ 二価の鎖状基 $-\text{O}-$ 二価の環状基 $-\text{CO}-\text{O}-$

L-6: $-\text{CO}-\text{O}-$ 二価の鎖状基 $-\text{O}-$ 二価の環状基 $-\text{O}-\text{CO}-$

L-7: -CO-O-二価の鎖状基-O-二価の環状基-二価の鎖状基-

L-8: -CO-O-二価の鎖状基-O-二価の環状基-二価の鎖状基-CO-O-

L-9: -CO-O-二価の鎖状基-O-二価の環状基-二価の鎖状基-O-CO-

L-10: -CO-O-二価の鎖状基-O-CO-二価の環状基-

L-11: -CO-O-二価の鎖状基-O-CO-二価の環状基-CO-O-

L-12: -CO-O-二価の鎖状基-O-CO-二価の環状基-O-CO-

L-13: -CO-O-二価の鎖状基-O-CO-二価の環状基-二価の鎖状基-

L-14: -CO-O-二価の鎖状基-O-CO-二価の環状基-二価の鎖状基-CO-O-

L-15: -CO-O-二価の鎖状基-O-CO-二価の環状基-二価の鎖状基-O-CO-

L-16: -CO-O-二価の鎖状基-O-CO-O-二価の環状基-

L-17: -CO-O-二価の鎖状基-O-CO-O-二価の環状基-CO-O-

L-18: -CO-O-二価の鎖状基-O-CO-O-二価の環状基-O-CO-

L-19: -CO-O-二価の鎖状基-O-CO-O-二価の環状基-二価の鎖状基-

L-20: -CO-O-二価の鎖状基-O-CO-O-二価の環状基-二価の鎖状基-CO-O-

L-21: -CO-O-二価の鎖状基-O-CO-O-二価の環状基-二価の鎖状基-O-CO-

【0022】

二価の鎖状基は、アルキレン基、置換アルキレン基、アルケニレン基、置換アルケニレン基、アルキニレン基、置換アルキニレン基を意味する。アルキレン基、置換アルキレン基、アルケニレン基、置換アルケニレン基が好ましく、アルキ

レン基及びアルケニレン基がさらに好ましい。

アルキレン基は、分岐を有していてもよい。アルキレン基の炭素数は1～12であることが好ましく、2～10であることがさらに好ましく、2～8であることがもっとも好ましい。

置換アルキレン基のアルキレン部分は、上記アルキレン基と同様である。置換基の例としてはハロゲン原子が含まれる。

アルケニレン基は、分岐を有していてもよい。アルケニレン基の炭素数は2～12であることが好ましく、2～10であることがさらに好ましく、2～8であることがもっとも好ましい。

置換アルキレン基のアルキレン部分は、上記アルキレン基と同様である。置換基の例としてはハロゲン原子が含まれる。

アルキニレン基は、分岐を有していてもよい。アルキニレン基の炭素数は2～12であることが好ましく、2～10であることがさらに好ましく、2～8であることがもっとも好ましい。

置換アルキニレン基のアルキニレン部分は、上記アルキニレン基と同様である。置換基の例としてはハロゲン原子が含まれる。

二価の鎖状基の具体例としては、エチレン、トリメチレン、プロピレン、テトラメチレン、2-メチル-テトラメチレン、ペンタメチレン、ヘキサメチレン、オクタメチレン、2-ブテニレン、2-ブチニレンなどが上げられる。

二価の環状基の定義及び例は、後述するCy¹、Cy²及びCy³の定義及び例と同様である。

【0023】

L¹及びL⁴が表す-NR²-のR²は、炭素原子数1～4のアルキル基又は水素原子であることが好ましく、メチル基、エチル基又は水素原子であることがさらに好ましく、水素原子であることがもっとも好ましい。

【0024】

L²及びL³はそれぞれ独立に単結合又は二価の連結基である。L²及びL³はそれぞれ独立に、-O-、-S-、-CO-、-NR²-、二価の鎖状基、二価の環状基及びそれらの組み合わせからなる群より選ばれる二価の連結基又は単結合

であることが好ましい。上記 R^2 は炭素原子数が 1 ～ 7 のアルキル基又は水素原子であり、炭素原子数 1 ～ 4 のアルキル基又は水素原子であることが好ましく、メチル基、エチル基又は水素原子であることがさらに好ましく、水素原子であることがもっとも好ましい。二価の鎖状基、及び二価の環状基については L^1 及び L^4 の定義と同義である。

【0025】

式 (I) において、 n は 0、1 又は 2 である。 n が 2 の場合、二つの L^3 は同じであっても異なってもよく、二つの Cy^2 も同じであっても異なってもよい。 n は 1 又は 2 であることが好ましく、1 であることがさらに好ましい。

【0026】

式 (I) において、 Cy^1 、 Cy^2 及び Cy^3 はそれぞれ独立に、二価の環状基である。

環状基に含まれる環は、5 員環、6 員環、又は 7 員環であることが好ましく、5 員環又は 6 員環であることがさらに好ましく、6 員環であることが最も好ましい。環状基に含まれる環は、縮合環であっても良い。ただし、縮合環よりも単環であることがより好ましい。

環状基に含まれる環は、芳香族環、脂肪族環、及び複素環のいずれでもよい。芳香族環の例には、ベンゼン環及びナフタレン環が含まれる。脂肪族環の例には、シクロヘキサン環が含まれる。複素環の例には、ピリジン環及びピリミジン環が含まれる。

ベンゼン環を有する環状基としては、1, 4-フェニレンが好ましい。ナフタレン環を有する環状基としては、ナフタレン-1, 5-ジイル及びナフタレン-2, 6-ジイルが好ましい。シクロヘキサン環を有する環状基としては 1, 4-シクロヘキシレンであることが好ましい。ピリジン環を有する環状基としてはピリジン-2, 5-ジイルが好ましい。ピリミジン環を有する環状基としては、ピリミジン-2, 5-ジイルが好ましい。

環状基は、置換基を有していてもよい。置換基の例には、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、炭素原子数が 1 ～ 5 のアルキル基、炭素原子数が 1 ～ 5 のハロゲン置換アルキル基、炭素原子数が 1 ～ 5 のアルコキシ基、炭素原子数が 1 ～ 5

のアルキルチオ基、炭素原子数が 2 ～ 6 のアシルオキシ基、炭素原子数が 2 ～ 6 のアルコキシカルボニル基、カルバモイル基、炭素原子数が 2 ～ 6 のアルキル置換カルバモイル基及び炭素原子数が 2 ～ 6 のアシルアミノ基が含まれる。

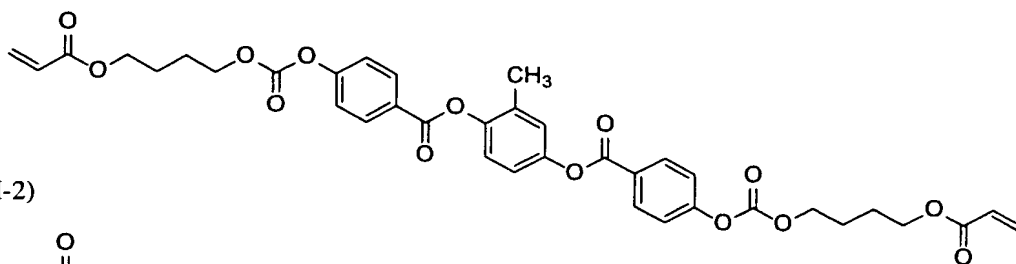
【0027】

以下に、式 (I) で表される重合性液晶化合物の例を示す。本発明はこれらに限定されるものではない。

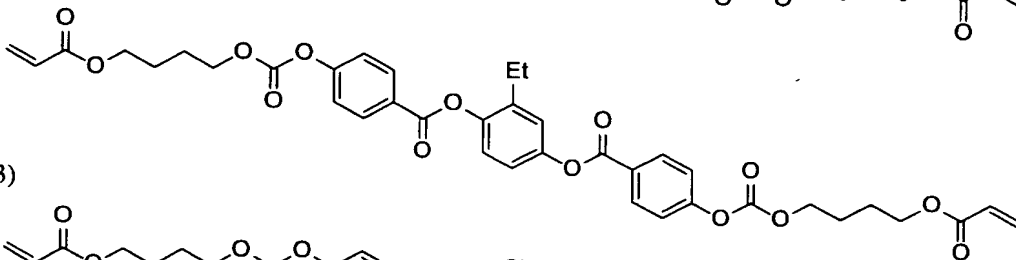
【0028】

【化 3】

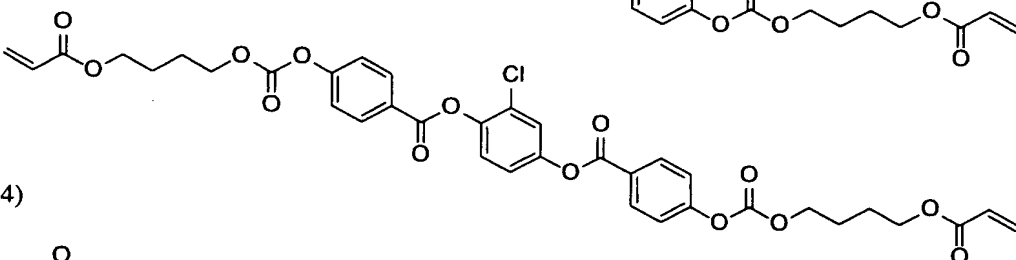
I-1)



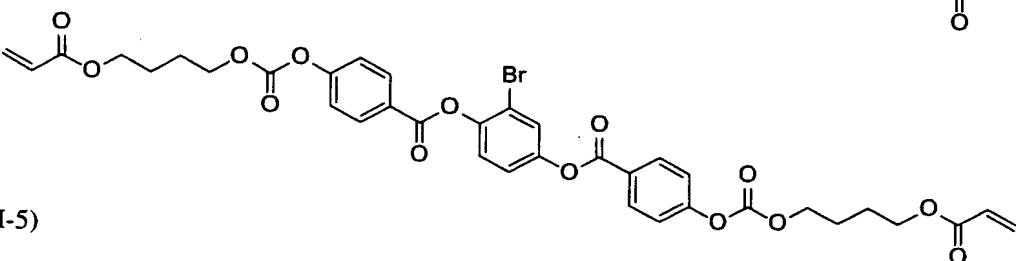
I-2)



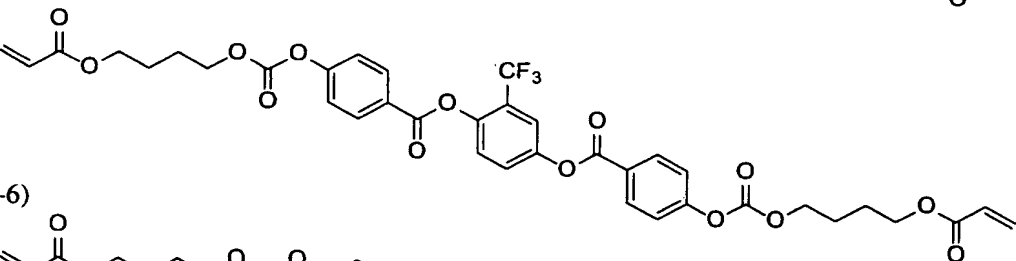
I-3)



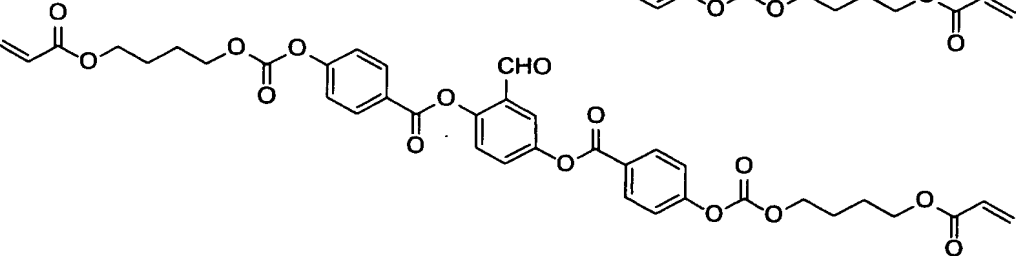
I-4)



I-5)



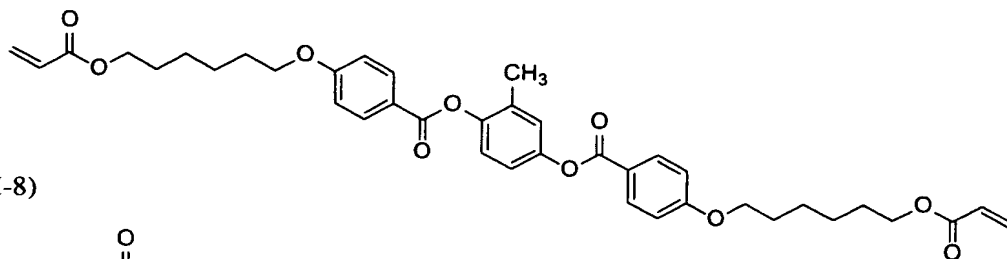
I-6)



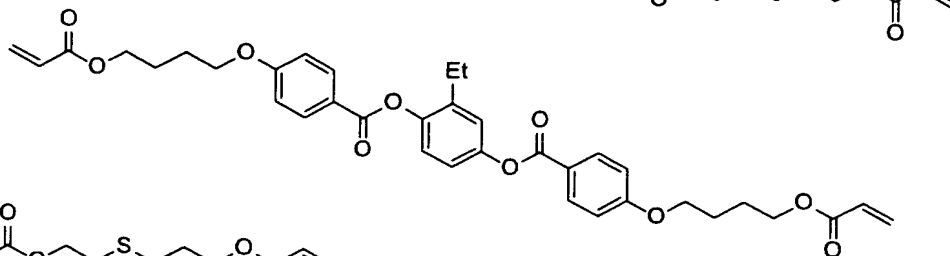
【 0 0 2 9 】

【化 4】

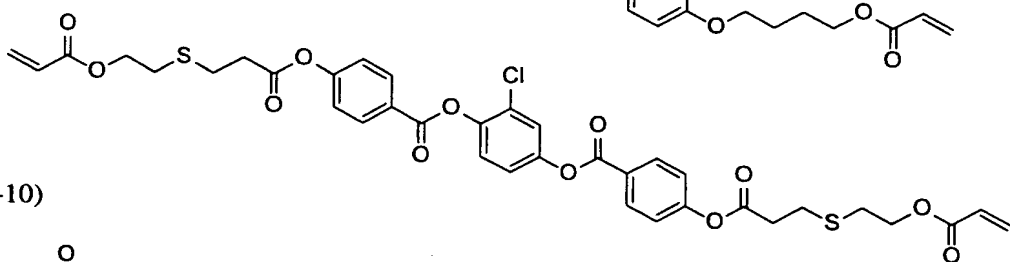
I-7)



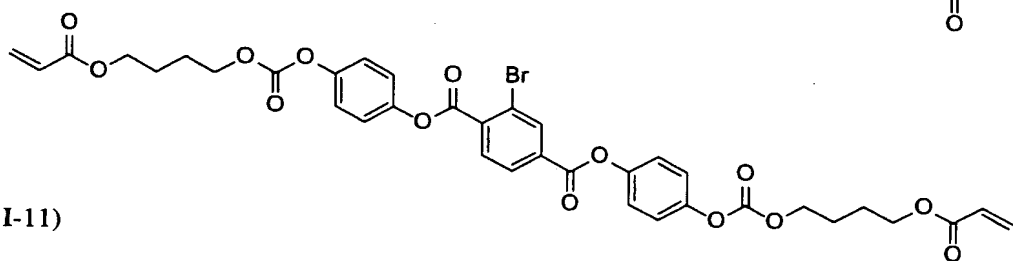
I-8)



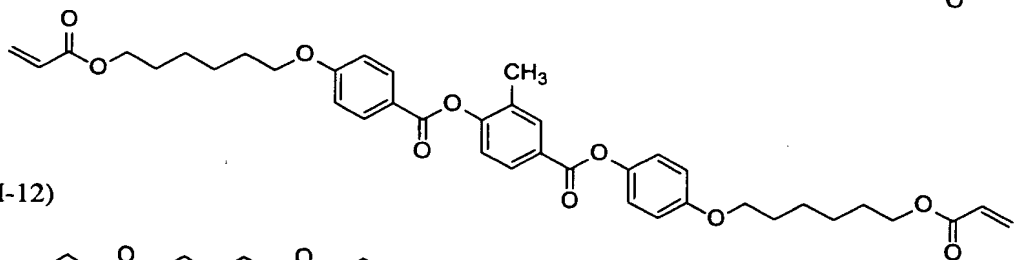
I-9)



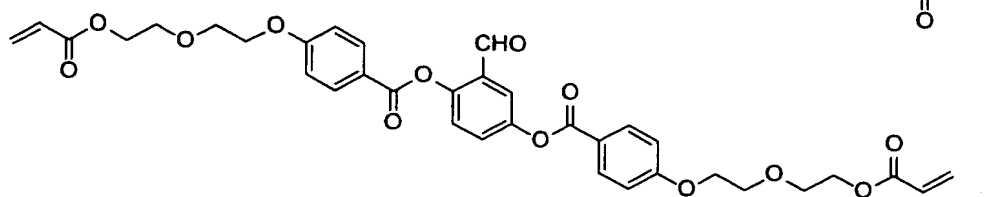
I-10)



I-11)



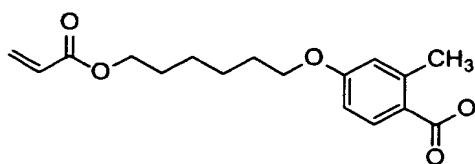
I-12)



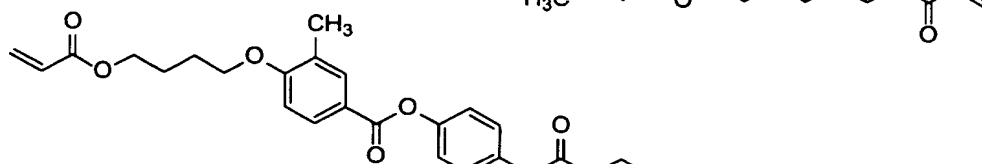
【0030】

【化 5】

I-13)



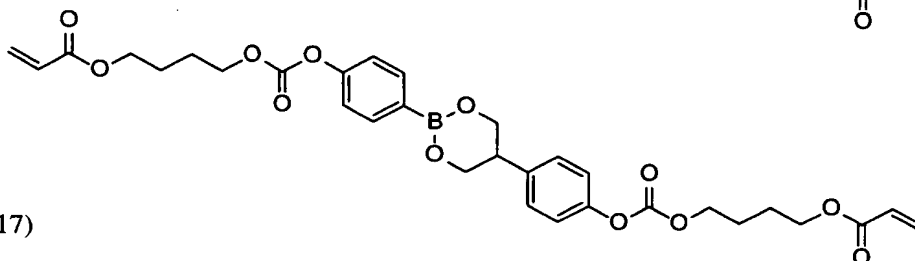
I-14)



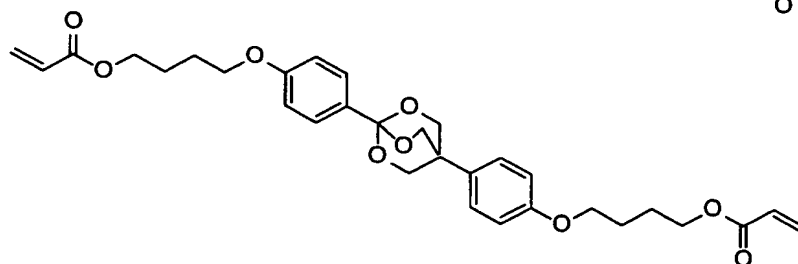
I-15)



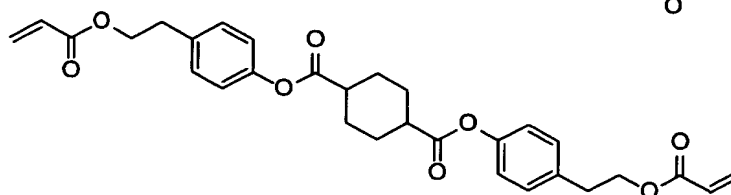
I-16)



I-17)



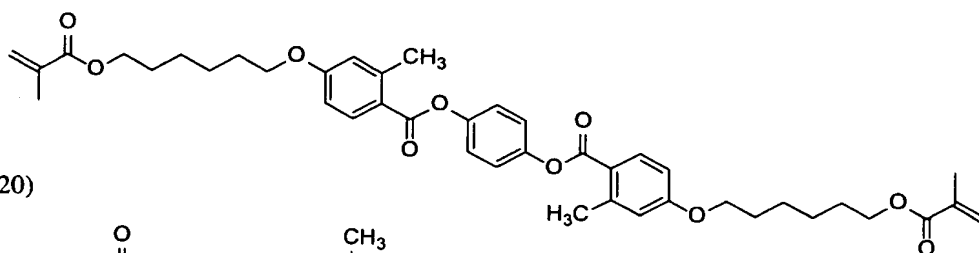
I-18)



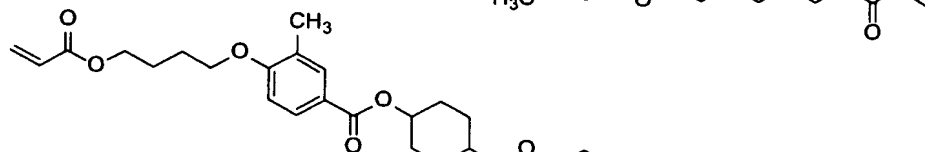
【0031】

【化 6】

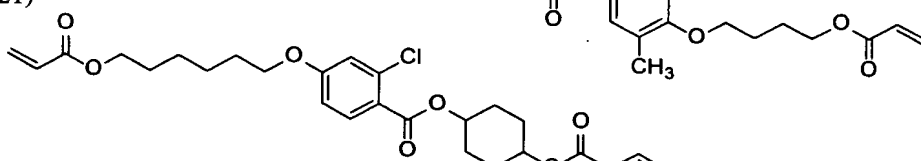
I-19)



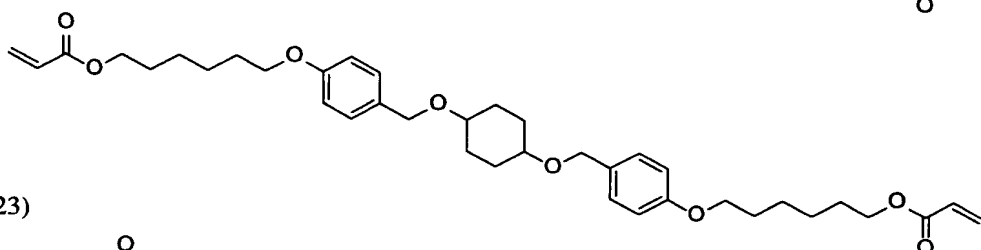
I-20)



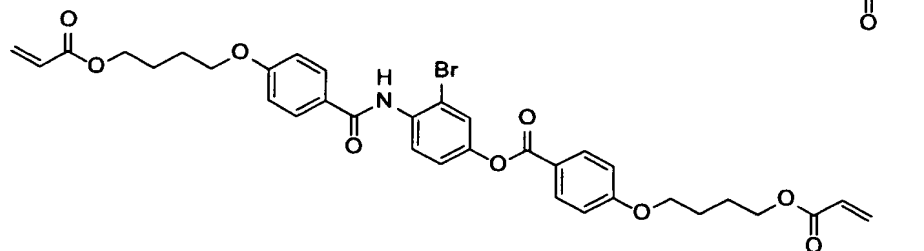
I-21)



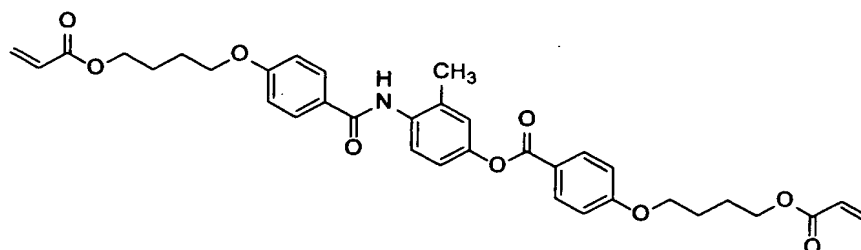
I-22)



I-23)



I-24)



【0032】

次に、好ましいディスコティック液晶性分子について説明する。ディスコティック液晶性分子は、様々な文献 (C. Destrad et al., Mol

. Crys. Liq. Cryst., vol. 71, page 111 (1981); 日本化学会編、季刊化学総説、No. 22、液晶の化学、第5章、第10章第2節(1994); B. Kohne et al., Angew. Chem. Soc. Chem. Comm., page 1794 (1985); J. Zhang et al., J. Am. Chem. Soc., vol. 116, page 2655 (1994)) に記載されている。ディスコティック液晶性分子の重合については、特開平8-27284号公報に記載がある。ディスコティック液晶性分子を重合により固定するためには、ディスコティック液晶性分子の円盤状コアに、置換基として重合性基を結合させる必要がある。ただし、円盤状コアに重合性基を直結させると、重合反応において配向状態を保つことが困難になる。そこで、円盤状コアと重合性基との間に、連結基を導入する。従って、重合性基を有するディスコティック液晶性分子は、下記式(II)で表わされる化合物であることが好ましい。

【0033】

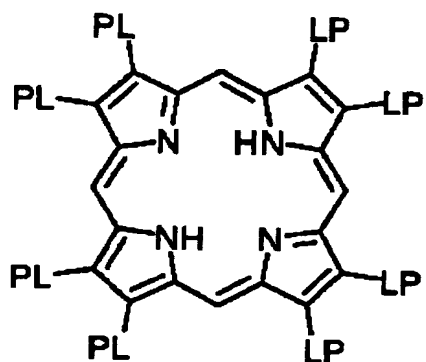
式(II) $D(-L-P)_n$

式中、Dは円盤状コアであり；Lは二価の連結基であり；Pは重合性基であり；そして、nは4～12の整数である。式(II)の円盤状コア(D)の例を以下に示す。以下の各例において、LP(又はPL)は、二価の連結基(L)と重合性基(P)との組み合わせを意味する。

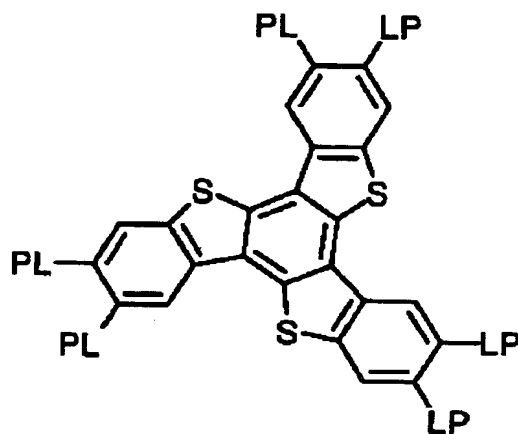
【0034】

【化 7】

(D1)



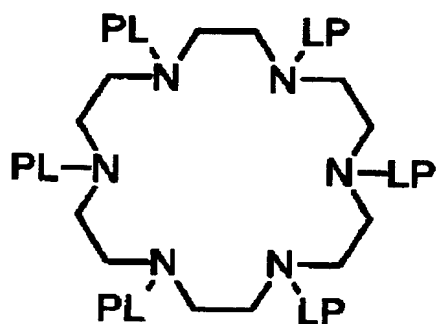
(D2)



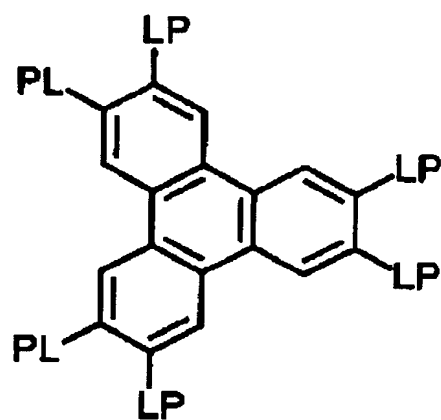
【0035】

【化 8】

(D3)



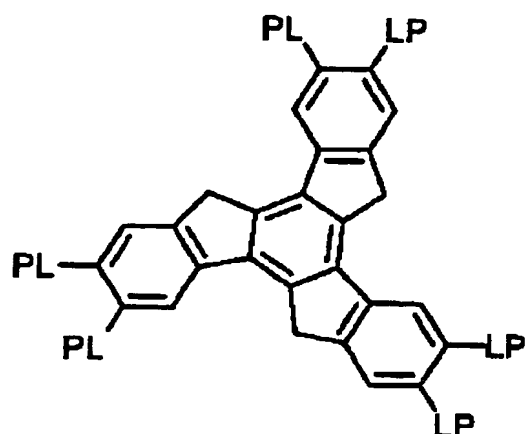
(D4)



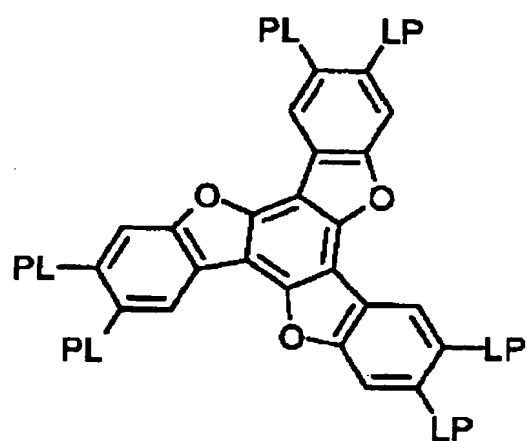
【0036】

【化 9】

(D5)



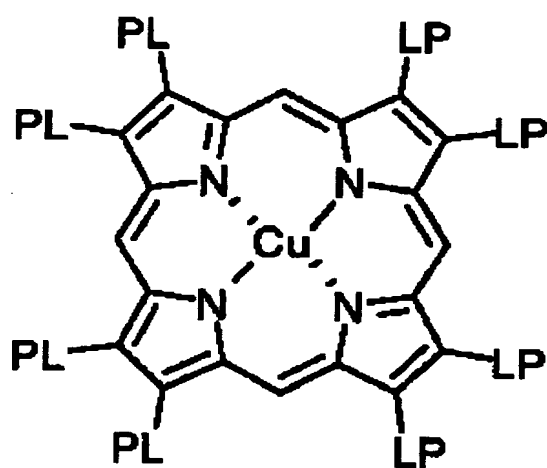
(D6)



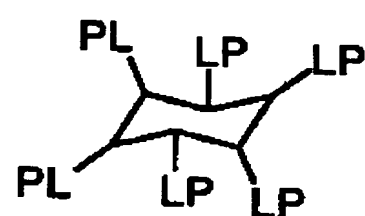
【0037】

【化10】

(D7)



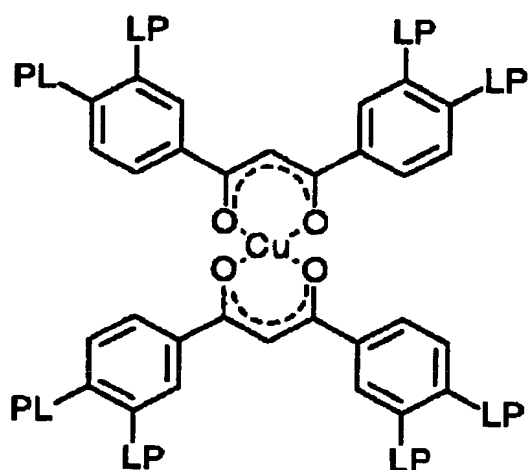
(D8)



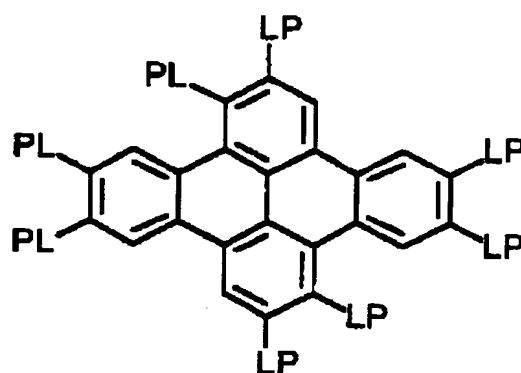
【0038】

【化 1 1】

(D9)



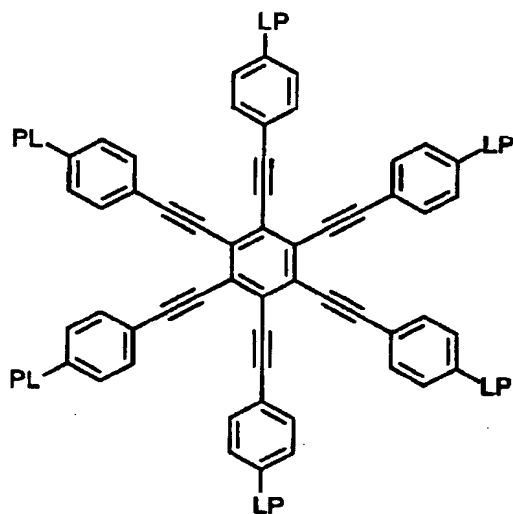
(D10)



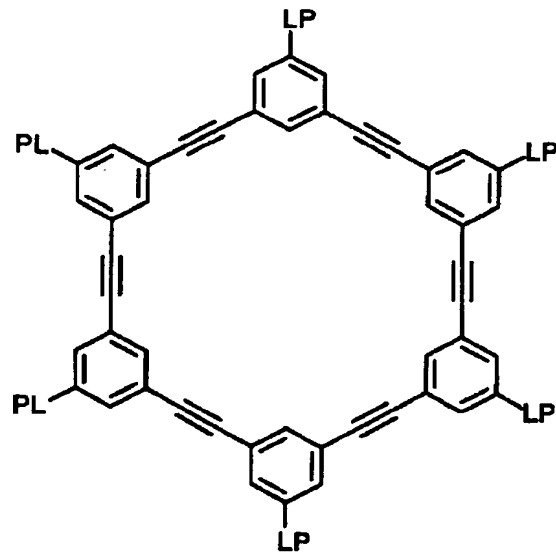
【0039】

【化 1 2】

(D11)



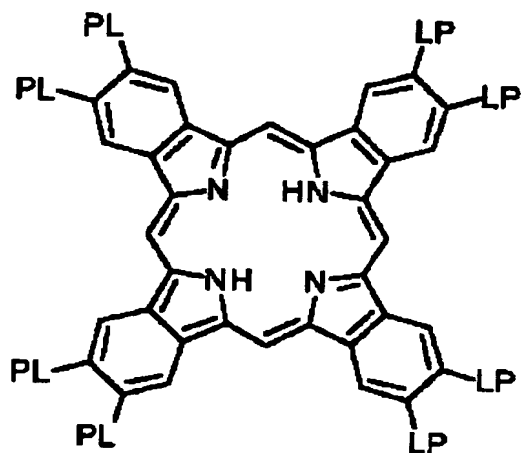
(D12)



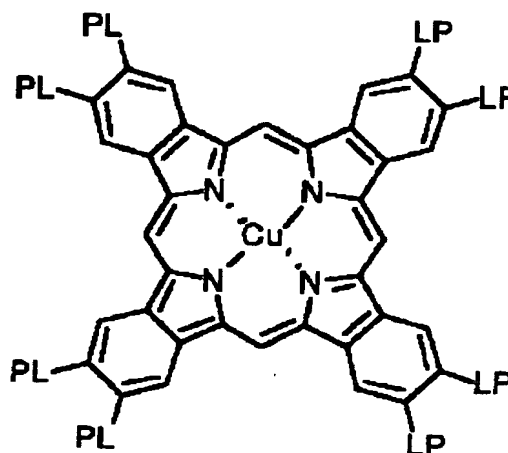
【0040】

【化 13】

(D13)



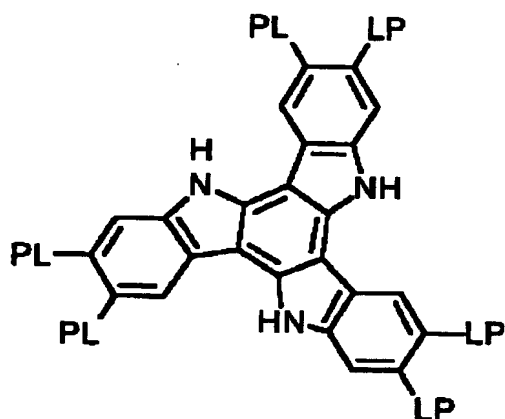
(D14)



【0041】

【化 14】

(D15)



【0042】

式 (II) において、二価の連結基 (L) は、アルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基、 $-CO-$ 、 $-NH-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 及びそれらの組み合わせからなる群より選ばれる二価の連結基であることが好ましい。二価の連結基 (L) は、アルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基、 $-CO-$ 、 $-NH-$ 、 $-O-$ 及び $S-$ からなる群より選ばれる二価の基を少なくとも二つ組み合わせた基であることがさらに好ましい。二価の連結基 (L) は、アルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基、 $-CO-$ 及び $O-$ からなる群より選ばれる二価の基を少な

くとも二つ組み合わせた基であることが最も好ましい。アルキレン基の炭素原子数は、1～12であることが好ましい。アルケニレン基の炭素原子数は、2～12であることが好ましい。アリーレン基の炭素原子数は、6～10であることが好ましい。アルキレン基、アルケニレン基及びアリーレン基は、置換基（例、アルキル基、ハロゲン原子、シアノ、アルコキシ基、アシルオキシ基）を有していてもよい。

【0043】

二価の連結基（L）の例を以下に示す。左側が円盤状コア（D）に結合し、右側が重合性基（P）に結合する。ALはアルキレン基又はアルケニレン基を意味し、ARはアリーレン基を意味する。

L1: $-\text{AL}-\text{CO}-\text{O}-\text{AL}-$

L2: $-\text{AL}-\text{CO}-\text{O}-\text{AL}-\text{O}-$

L3: $-\text{AL}-\text{CO}-\text{O}-\text{AL}-\text{O}-\text{AL}-$

L4: $-\text{AL}-\text{CO}-\text{O}-\text{AL}-\text{O}-\text{CO}-$

L5: $-\text{CO}-\text{AR}-\text{O}-\text{AL}-$

L6: $-\text{CO}-\text{AR}-\text{O}-\text{AL}-\text{O}-$

L7: $-\text{CO}-\text{AR}-\text{O}-\text{AL}-\text{O}-\text{CO}-$

L8: $-\text{CO}-\text{NH}-\text{AL}-$

L9: $-\text{NH}-\text{AL}-\text{O}-$

L10: $-\text{NH}-\text{AL}-\text{O}-\text{CO}-$

【0044】

L11: $-\text{O}-\text{AL}-$

L12: $-\text{O}-\text{AL}-\text{O}-$

L13: $-\text{O}-\text{AL}-\text{O}-\text{CO}-$

L14: $-\text{O}-\text{AL}-\text{O}-\text{CO}-\text{NH}-\text{AL}-$

L15: $-\text{O}-\text{AL}-\text{S}-\text{AL}-$

L16: $-\text{O}-\text{CO}-\text{AL}-\text{AR}-\text{O}-\text{AL}-\text{O}-\text{CO}-$

L17: $-\text{O}-\text{CO}-\text{AR}-\text{O}-\text{AL}-\text{CO}-$

L18: $-\text{O}-\text{CO}-\text{AR}-\text{O}-\text{AL}-\text{O}-\text{CO}-$

L19: $-\text{O}-\text{CO}-\text{AR}-\text{O}-\text{AL}-\text{O}-\text{AL}-\text{O}-\text{CO}-$

L20: $-\text{O}-\text{CO}-\text{AR}-\text{O}-\text{AL}-\text{O}-\text{AL}-\text{O}-\text{AL}-\text{O}-\text{CO}-$

L21: $-\text{S}-\text{AL}-$

L22: $-\text{S}-\text{AL}-\text{O}-$

L23: $-\text{S}-\text{AL}-\text{O}-\text{CO}-$

L24: $-\text{S}-\text{AL}-\text{S}-\text{AL}-$

L25: $-\text{S}-\text{AR}-\text{AL}-$

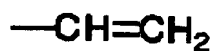
【0045】

式(II)の重合性基(P)は、重合反応の種類に応じて決定する。重合性基(P)の例を以下に示す。

【0046】

【化15】

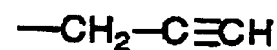
(P1)



(P2)



(P3)



【0047】

【化16】

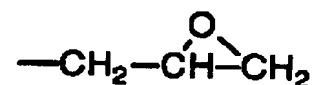
(P4)



(P5)



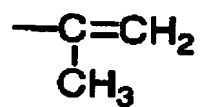
(P6)



【0048】

【化17】

(P7)



(P8)



(P9)



【0049】

【化18】

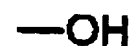
(P10)



(P11)



(P12)



【0050】

【化19】

(P13)



(P14)



(P15)



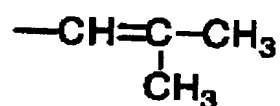
【0051】

【化20】

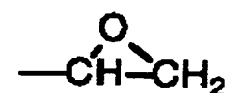
(P16)



(P17)



(P18)



【0052】

重合性基 (P) は、不飽和重合性基 (P 1、P 2、P 3、P 7、P 8、P 15、P 16、P 17) 又はエポキシ基 (P 6、P 18) であることが好ましく、不飽和重合性基であることがさらに好ましく、エチレン性不飽和重合性基 (P 1、P 7、P 8、P 15、P 16、P 17) であることが最も好ましい。式 (II) において、n は 4 ～ 12 の整数である。具体的な数字は、ディスコティックコア (D) の種類に応じて決定される。なお、複数の L と P の組み合わせは、異なってもよいが、同一であることが好ましい。二種類以上のディスコティック液晶性分子 (例えば、二価の連結基に不斉炭素原子を有する分子と有していない分子) を併用してもよい。

【0053】

本発明の液晶組成物中に含まれる架橋性ポリマーは、架橋性基 (重合性基) を有するポリマーで、かつ液晶性を有さない (非液晶性) ポリマーを意味し、液晶組成物を支持体上に塗布して光学異方性層を形成して位相差板を作製する際に、

光学異方性層の空気界面の表面を平滑化するレベリング機能を有する。さらに、複数の光学異方性層を有する位相差板を作製する際に、従来必要であった光学異方性層間に形成する配向膜に代る機能を有する。即ち、架橋性ポリマーが光学異方性層の空気界面側に移行して架橋性ポリマーを多く含む表面濃縮層を形成され、この表面濃縮層にラビングなどによって配向機能を付与することによって、上層光学異方性層となる液晶性化合物を配向させる配向膜としての機能を有する。このため、少なくとも2層の光学異方性層同士の間を実質的に配向膜を用いなくても上層の光学異方性層を設けることができる。またこのとき、下層となる光学異方性層をラビング処理して、さらに上層の光学異方性層を設けることが好ましい。また、架橋性ポリマーは、架橋性基を架橋させることで、光学異方性層の表面べたつきを抑えることが可能であり、上層光学異方性層形成時に、液晶性化合物及び用いる塗布溶剤などに対して溶解耐性を付与することが可能となり、著しく配向膜機能を向上させることができる。

【0054】

上記観点、即ち、十分なレベリング機能を発現するとともに、十分な表面濃縮層形成性を示すためには、本発明の液晶組成物に用いる架橋性ポリマーは、用いる液晶性化合物に対して疎水性が高いことが好ましい。架橋性ポリマーの疎水性を大きく高めることで、表面濃縮層を形成させることが可能である。但し、架橋性ポリマー自身は液晶性を有さない。

【0055】

本発明に用いる架橋性ポリマー及び液晶性化合物の親疎水性は、その化合物構造から種々の方法を用いて予測が可能でlog P値、I/O値、SP値などを用いることができる。本発明者らの検討により、Hoyらの方法により算出されるSP値(VAN KREVELEN, D. W. 著、「PROPERTIES OF POLYMERS (ED. 3)」ELSEVIER出版(1990)参照)の非分散力成分(本発明において δa 値と称する)を求めることで、本発明における架橋性ポリマーのレベリング機能発現及び表面濃縮層形成性を見積もることができることを見出した。 δa 値はHoyらの方法により算出される3次元SP値(δd 、 δp 、 δh)を用いて下記式(1)により算出することができる。H

o yらの方法に従うと、求めたい化合物の化学構造式より δd 、 δp 、 δh の各々の値が算出できる。なお、複数の繰り返し単位からなるコポリマーの場合、各繰り返し単位ごとの3次元SP値の2乗値(δd^2 、 δp^2 、 δh^2)に、各繰り返し単位ごとの体積分率を乗じて和を求めることでコポリマーの3次元SP値の2乗値(δd^2 、 δp^2 、 δh^2)を算出し、これを式(1)に代入することでコポリマーの δa 値を求めることができる。

$$\delta a = (\delta p^2 + \delta h^2)^{0.5} \quad \text{式(1)}$$

【0056】

本発明に用いる架橋性ポリマーの δa 値は、レベリング機能発現及び表面濃縮層を形成するために用いる液晶性化合物の δa 値に対して小さいことが好ましい。さらにはその差が大きい方が好ましく、液晶性化合物の δa 値から本発明に用いる架橋性ポリマーの δa 値を差し引いた値が正に大きいことが好ましく、差し引いた値が1.5以上であることが好ましい。液晶性化合物の δa 値から、前記架橋性ポリマーの δa 値を差し引いた値の好ましい範囲は、用いる液晶性化合物及び前記架橋性ポリマーの種類や分子量、必要により加熱される配向処理時の温度及び時間によっても異なるが、 $0.5 \sim 20 \text{ MPa}^{0.5}$ が好ましく、 $1.0 \sim 20 \text{ MPa}^{0.5}$ がより好ましく、 $2.0 \sim 20 \text{ MPa}^{0.5}$ が最も好ましい。

【0057】

前記架橋性ポリマー中に含まれる架橋性基は、付加、縮合、置換反応性基など特に制限なく用いることができる。一方で、液晶性化合物自身は、アクリロイル基、メタクリロイル基などエチレン性不飽和基を導入し、光ラジカル重合開始剤を用いて紫外線照射により固定化することが好ましく、架橋性ポリマーも紫外線照射により架橋しうる架橋性基を有することが好ましい。紫外線照射により架橋し得る反応の好ましい例として、紫外線照射によりカチオンを発生する化合物を併用したエポキシ環、オキセタン環などのヘテロ環状化合物の開環重合反応、及び紫外線照射によりラジカルを発生する化合物を併用したエチレン性不飽和基を有する化合物のラジカル重合反応が挙げられる。架橋性ポリマー中に含まれる最も好ましい架橋性基は、エチレン性不飽和基である。

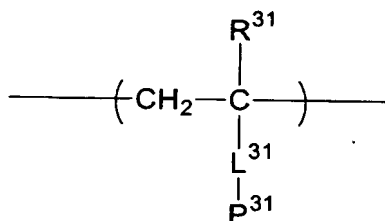
【0058】

架橋性ポリマーのポリマー形成反応は付加、縮合、置換反応など特に制限はないが、エチレン性不飽和化合物のラジカル重合反応が最も簡便で好ましい。本発明では特に、下記一般式 (III) で表される繰り返し単位を有する架橋性ポリマーを用いることが好ましい。

【0059】

一般式 (III)

【化21】



【0060】

一般式 (III) 中、 R^{31} は水素原子もしくは炭素原子数 1～4 のアルキル基を表し、好ましくは水素原子もしくはメチル基である。 P^{31} はエチレン性不飽和基を含む一価の基であり、 L^{31} は単結合もしくは二価の連結基であり、好ましくは単結合、 $-\text{O}-$ 、アルキレン基、アリーレン基及び*側で主鎖に連結する $*-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$ 、 $*-\text{CONH}-$ 、 $*-\text{OCO}-$ 、 $*-\text{NHCO}-$ である。 P^{31} はエチレン性不飽和基を含む一価の基である。好ましい P^{31} としては、アクリロイル基、メタクリロイル基及びスチリル基から選ばれる基を含む一価の基であり、最も好ましくはアクリロイル基及びメタクリロイル基から選ばれる基を含む一価の基である。

【0061】

一般式 (III) 中、好ましい組合せとしては、 R^{31} が水素原子、又はメチル基； L^{31} がアリーレン基、 $*-\text{COO}-$ 、 $*-\text{CONH}-$ 、又は $*-\text{OCO}-$ ； P^{31} がアクリロイル基、メタクリロイル基、及びスチリル基から選ばれる基を含む一価の基；である。

【0062】

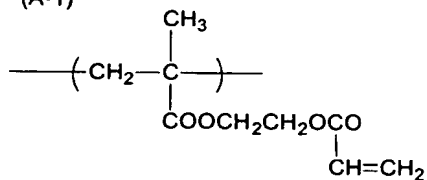
以下に一般式 (III) で表される繰り返し単位の好ましい具体例を示すが、本

発明はこれらに限定されるものではない。

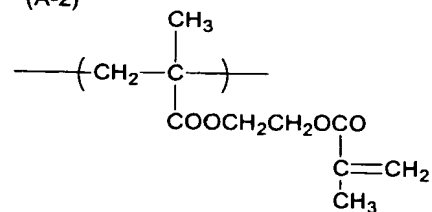
【0063】

【化22】

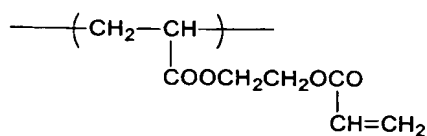
(A-1)



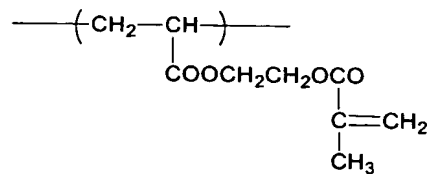
(A-2)



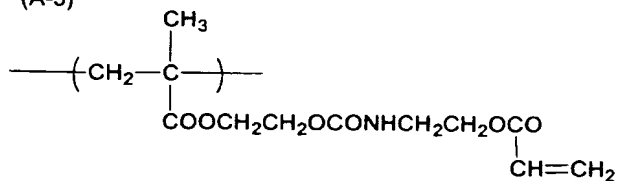
(A-3)



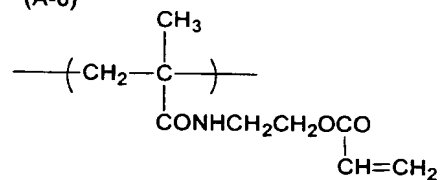
(A-4)



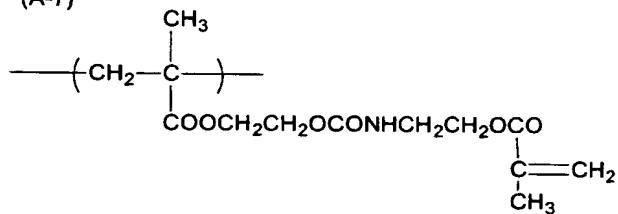
(A-5)



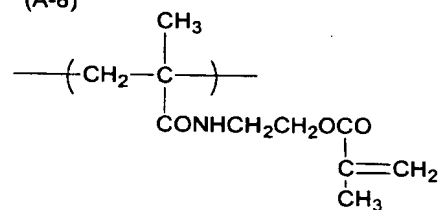
(A-6)



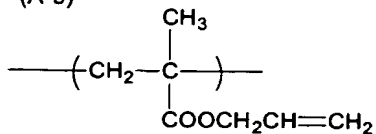
(A-7)



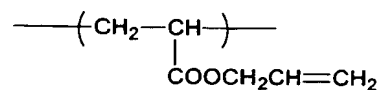
(A-8)



(A-9)

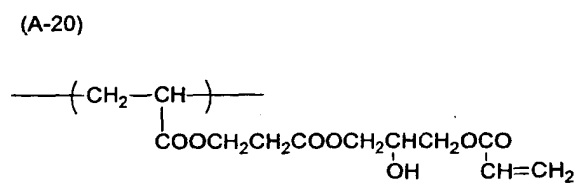
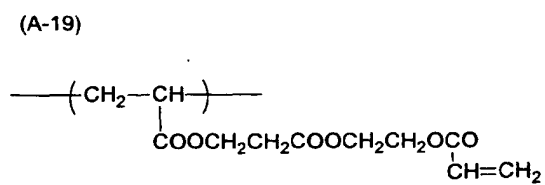
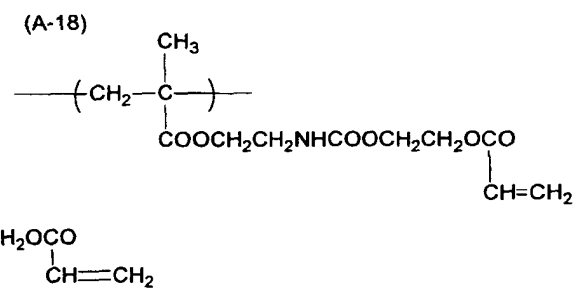
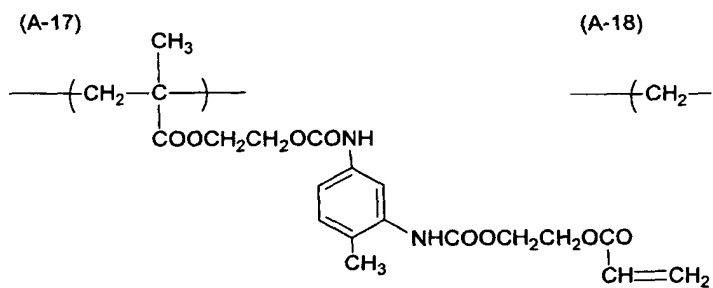
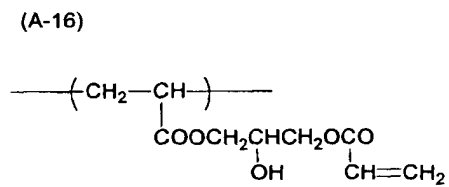
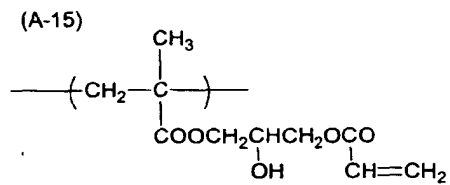
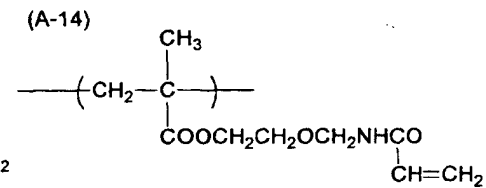
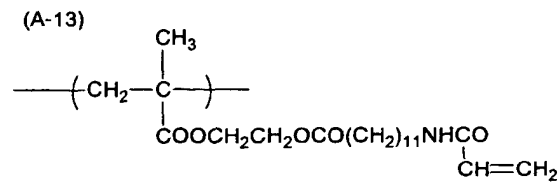
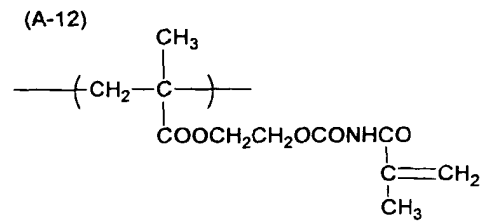
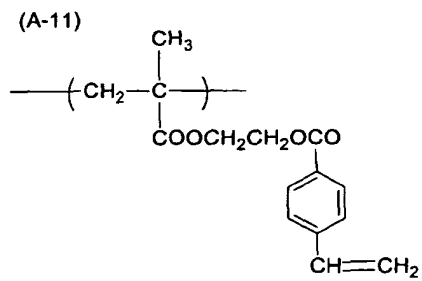


(A-10)



【0064】

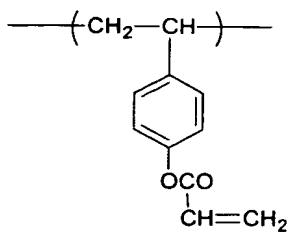
【化 23】



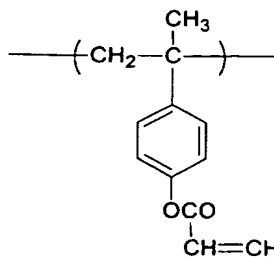
【0065】

【化 24】

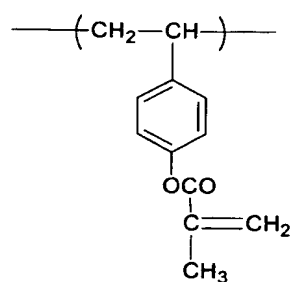
(A-21)



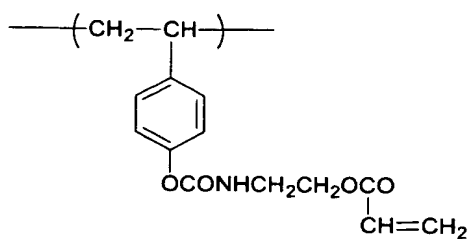
(A-22)



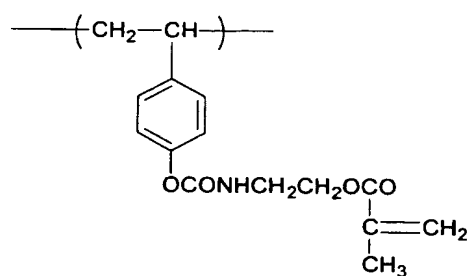
(A-23)



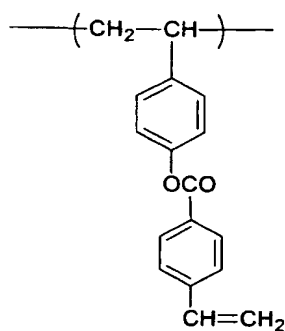
(A-24)



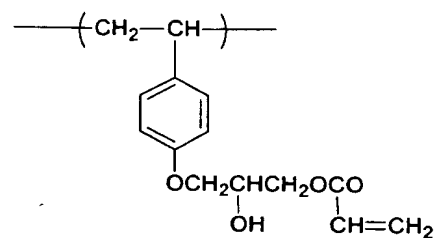
(A-25)



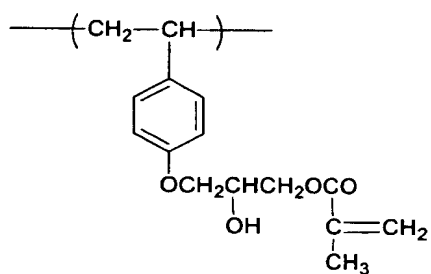
(A-26)



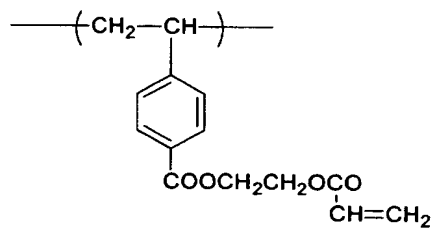
(A-27)



(A-28)



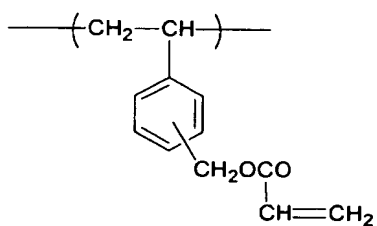
(A-29)



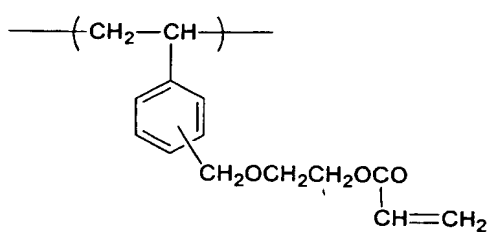
【0066】

【化 25】

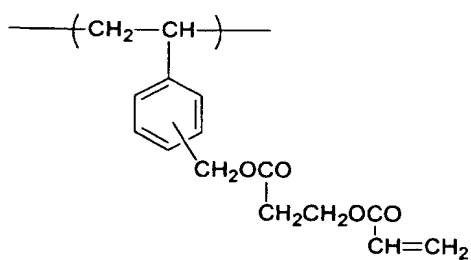
(A-30)



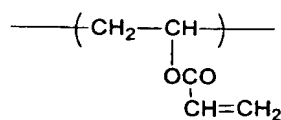
(A-31)



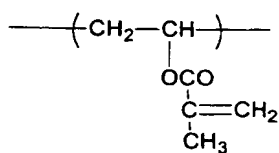
(A-32)



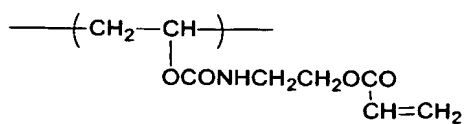
(A-33)



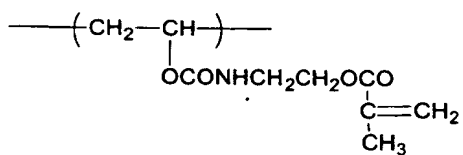
(A-34)



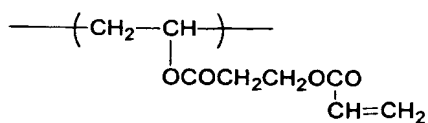
(A-35)



(A-36)



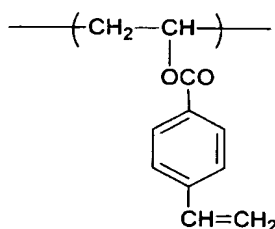
(A-37)



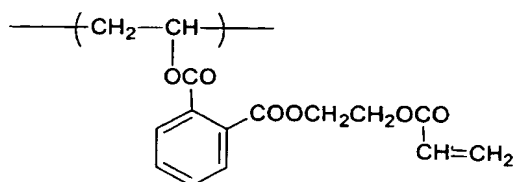
【0067】

【化 26】

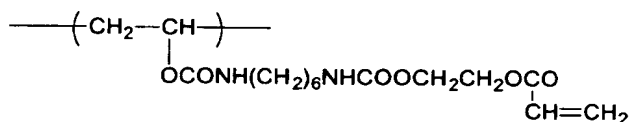
(A-38)



(A-39)

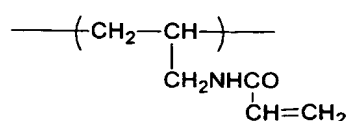
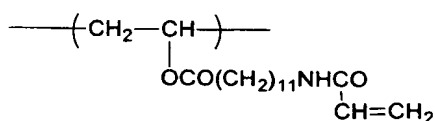


(A-40)

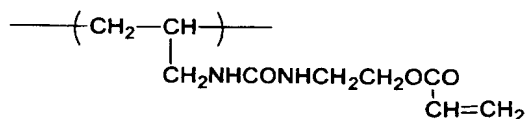


(A-41)

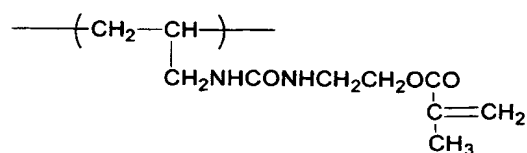
(A-42)



(A-43)



(A-44)



【0068】

一般式 (III) で表される繰り返し単位を含む架橋性ポリマーは、(a) 対応するモノマーを重合させて直接エチレン性不飽和基を導入する方法で合成してもよく、(b) 任意の官能基を有するモノマーを重合して得られるポリマーに高分子反応によりエチレン性不飽和基を導入する方法で合成してもよい。また、(a) 及び (b) の手法を組み合わせることもできる。(a) 及び (b) の方法において利用可能な重合反応としては、ラジカル重合、カチオン重合及びアニオン重合などが挙げられる。前記 (a) の方法を用いる場合は、重合反応により消費されるエチレン性不飽和基と架橋性ポリマー中に架橋性基として残されるエチレン性不飽和基の重合性の差を利用することが必要である。例えば、一般式 (III) の好ましい P³¹ のなかで、アクリロイル基、又はメタクリロイル基を含

む一価の基を用いる場合、架橋性ポリマーを生成させる重合反応をカチオン重合とすることで、前記 (a) の方法によって本発明の架橋性ポリマーを得ることができる。一方、P³¹をスチリル基を含む一価の基とする場合、ラジカル重合、カチオン重合及びアニオン重合のいずれの方法をとってもゲル化が進行しやすいため、通常前記 (b) の方法によって本発明の架橋性ポリマーを合成するのが好ましい。

【0069】

この様に、前記 (b) に記述した高分子反応を利用する方法は、一般式 (III) で示される架橋性ポリマー中に導入されるエチレン性不飽和基の種類によらず、架橋性ポリマーを得ることが可能であり、有用である。高分子反応は、I) 例えば、2-クロロエチル基から塩酸を脱離させるようなエチレン性不飽和基をプレカーサー化した官能基を含むポリマーを生成させた後に、官能基変換（脱離反応、酸化反応、還元反応、脱保護反応など）によりエチレン性不飽和基に誘導する方法と、II) 任意の官能基を含むポリマーを生成させた後に、該ポリマー中の官能基と結合形成反応が進行して共有結合を生成しうる官能基と、エチレン性不飽和基との両方を有する化合物（以降、「反応性モノマー」と称する。）を反応させる方法が挙げられる。また、前記 I) 及び前記 II) の方法を組み合わせて行ってもよい。ここで言う結合形成反応とは、一般に有機合成分野で用いられる結合形成反応の中で、共有結合を形成する反応であれば特に制限なく使用できる。一方で、架橋性ポリマーに含まれるエチレン性不飽和基が反応中に熱重合し、ゲル化してしまう場合があるので、できるだけ低温（好ましくは 60℃以下、特に好ましくは室温以下）で反応が進行するものが好ましい。また反応の進行を促進させる目的で触媒を用いてもよく、ゲル化を抑制する目的で重合禁止剤を用いてもよい。

【0070】

以下に、高分子結合形成反応が進行する官能基の組み合わせの好ましい例を挙げるが本発明はこれらに限定されるものではない。

加熱もしくは室温で反応が進行する官能基の組み合わせとしては、

(イ) ヒドロキシル基に対して、エポキシ基、イソシアネート基、N-メチロー

ル基、カルボキシル基、アルキルハライド、酸無水物、酸クロライド、活性エステル基（例えば硫酸エステル）、ホルミル基、アセタール基；

（ロ）イソシアネート基に対してヒドロキシル基、メルカプト基、アミノ基、カルボキシル基、N-メチロール基；

（ハ）カルボキシル基に対して、エポキシ基、イソシアネート基、アミノ基、N-メチロール基；

（ニ）N-メチロール基に対して、イソシアネート基、N-メチロール基、カルボキシル基、アミノ基、ヒドロキシル基；

（ホ）エポキシ基に対して、ヒドロキシル基、アミノ基、メルカプト基、カルボキシル基、N-メチロール基；

（ヘ）ビニルスルホン基に対して、スルフィン酸基、アミノ基；

（ト）ホルミル基に対して、ヒドロキシル基、メルカプト基、活性メチレン基；

（チ）メルカプト基に対して、ホルミル基、ビニル基（アリル基、アクリル基など）、エポキシ基、イソシアネート基、N-メチロール基、カルボキシル基、アルキルハライド、酸無水物、酸クロライド、活性エステル基（例えば硫酸エステル）；

（リ）アミノ基に対して、ホルミル基、ビニル基（アリル基、アクリル基など）、エポキシ基、イソシアネート基、N-メチロール基、カルボキシル基、アルキルハライド、酸無水物、酸クロライド、活性エステル基（例えば硫酸エステル）；などの組み合わせが挙げられる。

【0071】

以下に、反応性モノマーの好ましい具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

ヒドロキシル基含有ビニルモノマー（例えば、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、アリルアルコール、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレートなど）、イソシアネート基含有ビニルモノマー（例えば、イソシアナトエチルアクリレート、イソシアナトエチルメタクリレートなど）、N-メチロール基含有ビニルモノマー（例えば、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミドなど）、エポキシ

基含有ビニルモノマー（例えば、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、アリルグリシジルエーテル、CYCLOMER-M100、A200（ダイセル化学工業（株）製）など）、カルボキシル基含有ビニルモノマー（例えばアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、カルボキシエチルアクリレート、安息香酸ビニル）、アルキルハライド含有ビニルモノマー（例えばクロロメチルスチレン、2-ヒドロキシ-3-クロロプロピルメタクリレート）、酸無水物含有ビニルモノマー（例えばマレイン酸無水物）、ホルミル基含有ビニルモノマー（例えばアクロレイン、メタクロレイン）、スルフィン酸基含有ビニルモノマー（例えばスチレンスルフィン酸カリウム）、活性メチレン含有ビニルモノマー（例えばアセトアセトキシエチルメタクリレート）、ビニル基含有ビニルモノマー（例えばアリルメタクリレート、アリルアクリレート）、酸クロライド含有モノマー（例えばアクリル酸クロライド、メタクリル酸クロライド）、アミノ基含有モノマー（例えばアリルアミン）、が挙げられる。

【0072】

前記II) に記載した任意の官能基を含むポリマーは、反応性官能基とエチレン性不飽和基の両方を有する反応性モノマーの重合により得られる。また、ポリ酢酸ビニルを変性して得られるポリビニルアルコールのように反応性の低い前駆体モノマーの重合後、官能基変換を行うことで得ることもできる。これらの場合の重合方法としては、ラジカル重合が最も簡便で好ましい。

【0073】

前記一般式 (III) で表される繰り返し単位を含む架橋性ポリマーは、複数種の一般式 (III) で表される繰り返し単位で構成されたコポリマーであってもよく、また、一般式 (III) 以外の繰り返し単位（例えばエチレン性不飽和基を含まない繰り返し単位）を含んだコポリマーでもよい。特に架橋性ポリマーの T_g や親疎水性をコントロールしたい場合や、架橋性ポリマーのエチレン性不飽和基の含有量をコントロールすることを目的として、前記一般式 (III) 以外の繰り返し単位を導入するのが好ましい。前記一般式 (III) 以外の繰り返し単位の導入方法は、(a) 対応するモノマーを共重合させて直接導入する方法を用いてもよく、(b) 官能基変換可能な前駆体モノマーを重合させ、高分子反応により導

入する方法を用いてもよい。また、(a) 及び (b) の方法を組み合わせて導入することもできる。

【0074】

前記 (a) の方法によって、即ち、対応するビニルモノマー等を重合することによって、前記一般式 (III) 以外の繰り返し単位を導入する場合、好ましく用いられるモノマーとしては、アクリル酸又は α -アルキルアクリル酸（例えばメタクリル酸など）類から誘導されるエステル類もしくはアミド類（例えば、N-*i*-プロピルアクリルアミド、N-*n*-ブチルアクリルアミド、N-*t*-ブチルアクリルアミド、N, N-ジメチルアクリルアミド、N-メチルメタクリルアミド、アクリルアミド、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、アクリルアミドプロピトリメチルアンモニウムクロライド、メタクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、アクリロイルモルホリン、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、*n*-プロピルアクリレート、*i*-プロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-メチル-2-ニトロプロピルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、*i*-ブチルアクリレート、*t*-ブチルアクリレート、*t*-ペンチルアクリレート、2-メトキシエチルアクリレート、2-エトキシエチルアクリレート、2-メトキシメトキシエチルアクリレート、2, 2, 2-トリフルオロエチルアクリレート、2, 2-ジメチルブチルアクリレート、3-メトキシブチルアクリレート、エチルカルビトールアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、*n*-ペンチルアクリレート、3-ペンチルアクリレート、オクタフルオロペンチルアクリレート、*n*-ヘキシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、シクロペンチルアクリレート、セチルアクリレート、ベンジルアクリレート、*n*-オクチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、4-メチル-2-プロピルペンチルアクリレート、ヘプタデカフルオロデシルアクリレート、*n*-オクタデシルアクリレート、メチルメタクリレート、2, 2, 2-トリフルオロエチルメタクリレート、テトラフルオロプロピルメタクリレート、ヘキサフルオロプロピルメタクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、*n*-ブチ

ルメタクリレート、*i*-ブチルメタクリレート、*sec*-ブチルメタクリレート、*n*-オクチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、2-メトキシエチルメタクリレート、2-エトキシエチルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、ヘプタデカフルオロデシルメタクリレート、*n*-オクタデシルメタクリレート、2-イソボルニルメタクリレート、2-ノルボルニルメチルメタクリレート、5-ノルボルネン-2-イルメチルメタクリレート、3-メチル-2-ノルボルニルメチルメタクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレートなど）、アクリル酸又は α -アルキルアクリル酸（アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸など）、ビニルエステル類（例えば酢酸ビニル）、マレイン酸又はフマル酸から誘導されるエステル類（マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジブチル、フマル酸ジエチルなど）、マレイミド類（*N*-フェニルマレイミドなど）、マレイン酸、フマル酸、*p*-スチレンスルホン酸のナトリウム塩、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、ジエン類（例えばブタジエン、シクロペンタジエン、イソプレン）、芳香族ビニル化合物（例えばスチレン、*p*-クロルスチレン、*t*-ブチルスチレン、 α -メチルスチレン、スチレンスルホン酸ナトリウム）、*N*-ビニルピロリドン、*N*-ビニルオキサゾリドン、*N*-ビニルサクシンイミド、*N*-ビニルホルムアミド、*N*-ビニル-*N*-メチルホルムアミド、*N*-ビニルアセトアミド、*N*-ビニル-*N*-メチルアセトアミド、1-ビニルイミダゾール、4-ビニルピリジン、ビニルスルホン酸、ビニルスルホン酸ナトリウム、アリルスルホン酸ナトリウム、メタリルスルホン酸ナトリウム、ビニリデンクロライド、ビニルアルキルエーテル類（例えばメチルビニルエーテル）、エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブテン等が挙げられる。これらのビニルモノマーは2種類以上組み合わせて使用してもよい。これら以外のビニルモノマーはリサーチディスクロージャーNo. 1955（1980年、7月）に記載されているものを使用することができる。本発明ではアクリル酸又はメタクリル酸から誘導されるエステル類、及びアミド類、及び芳香族ビニル化合物が特に好ましく用いられるビニルモノマーである。

【0075】

また、前記（b）の方法により、前記一般式（III）で表される繰返し単位

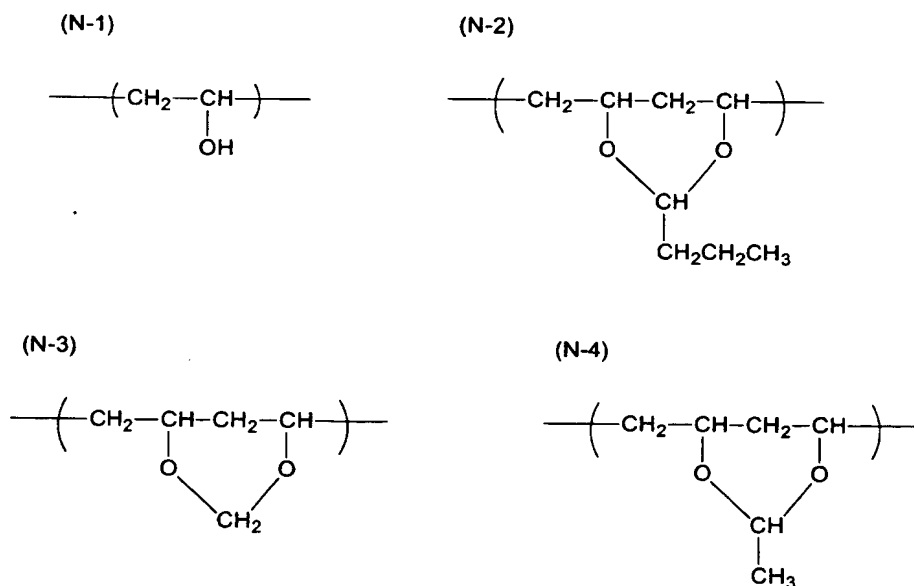
中の架橋性基を高分子反応で導入し、反応を完結させない場合、エチレン性不飽和基をプレカーサー化した官能基や反応性官能基を含む繰り返し単位を有する共重合体となるが、本発明では特に制限なく用いることができる。

【0076】

上記で挙げたビニルモノマーから誘導されるエチレン性不飽和基を含まない繰り返し単位の大部分は、前述した (b) の方法により、官能基変換可能な前駆体モノマーを重合させ、高分子反応により導入することも可能である。一方で、前記一般式 (III) で表される繰り返し単位を含む架橋性ポリマーは、高分子反応によってのみでしか導入できない、前記一般式 (III) 以外の繰り返し単位を含んでいてもよい。典型的な例としてポリ酢酸ビニルを変性して得られるポリビニルアルコールやポリビニルアルコールのアセタール化反応によって得られるポリビニルブチラール等を挙げることができる。これらの繰り返し単位の具体的な例を以下に示すが本発明はこれらに限定されるものではない。

【0077】

【化27】



【0078】

前記一般式 (III) で表される繰り返し単位を含む架橋性ポリマーは、前記一般式 (III) で表される繰り返し単位を、0.5質量%以上100質量%以下含んでいるのが好ましく、2質量%以上100質量%以下含んでいるのがより好ま

しく、5 質量%以上 1 0 0 質量%以下含んでいるのがさらに好ましい。

【0 0 7 9】

前記一般式 (III) で表される繰り返し単位を含む架橋性ポリマーの好ましい分子量範囲は、重量平均分子量で 1 0 0 0 ~ 1 0 0 万であり、さらに好ましくは 3 0 0 0 ~ 2 0 万であり、最も好ましくは 5 0 0 0 ~ 1 0 万である。

【0 0 8 0】

以下に、前記一般式 (III) で表される繰り返し単位を含む架橋性ポリマーの好ましい例を表 1 に示すが、本発明はこれに限定されるものではない。なお、前記で具体例を挙げた前記一般式 (III) で表される繰り返し単位と、ポリビニルアルコールなどの繰り返し単位とは、前記で挙げた具体例の番号で表し、共重合可能なモノマーから誘導される繰り返し単位は、モノマー名を記載し、共重合組成比を質量%で付記した。

【0 0 8 1】

【表 1】

	繰り返し単位の構成	共重合組成比 (質量%)
K-1	A-1/n-ブチルメタクリレート	45/55
K-2	A-1/n-ブチルメタクリレート	15/85
K-3	A-2/スチレン	50/50
K-4	A-1/n-ドデシルメタクリレート	70/30
K-5	A-1/n-ブチルメタクリレート/ヒドキシエチルメタクリレート	15/60/25
K-6	A-1/n-ブチルメタクリレート/メタクリル酸	10/80/10
K-7	A-1/ベンジルメタクリレート	10/90
K-8	A-9/シクロヘキシルメタクリレート	30/70
K-9	A-1/n-ブチルアクリレート/エチルアクリレート	30/60/10
K-10	A-1/2-エチルヘキシルメタクリレート/N,N-ジメチルアクリルアミド	15/70/15
K-11	A-2/A-11	30/70
K-12	A-21	100
K-13	A-7/n-ブチルメタクリレート/ヒドキシエチルメタクリレート	30/65/5
K-14	A-1/n-ブチルメタクリレート/グリシジルメタクリレート	30/50/20
K-15	A-2/n-ブチルメタクリレート/N-フェニルマレイミド	30/40/30
K-16	A-33/N-2/酢酸ビニル	37/61/2
K-17	A-33/N-2/酢酸ビニル/N-1	4/75/2/19
K-19	A-34/N-2/酢酸ビニル/N-1	23/65/2/10
K-20	A-36/N-2/酢酸ビニル/N-1	10/70/2/18

【0082】

本発明の液晶組成物中に含まれる架橋性ポリマーの含有量は、光学特性を損なわないように液晶性化合物よりも少ないこと（液晶性化合物が主成分）が好ましく、液晶性化合物の総質量に対して0.01～20質量%、より好ましくは0.1～10質量%、特に好ましくは0.5～5質量%である。また、複数種の架橋性ポリマーを同時に含んでいてもよく、また本発明の効果を損なわない限り、架橋性基を有さないポリマーと併用してもよい。

【0083】

本発明の位相差板は、棒状液晶性分子やディスコティック液晶性分子などの液晶性化合物、架橋性ポリマー、及び所望により重合性開始剤や他の添加剤を含む塗布液を、支持体（好ましくは配向膜を設けた）上に塗布し、液晶性化合物を配向、固定化することで形成した層を少なくとも1層有する。前記層は、液晶性化合物を配向及び固定化した後、支持体上から剥離して用いることもできる。塗布液の調製には、溶媒を用いてよく、有機溶媒が好ましく用いられる。有機溶媒の例には、アミド（例、N，N-ジメチルホルムアミド）、スルホキシド（例、ジメチルスルホキシド）、ヘテロ環化合物（例、ピリジン）、炭化水素（例、ベンゼン、ヘキサン）、アルキルハライド（例、クロロホルム、ジクロロメタン）、エステル（例、酢酸メチル、酢酸ブチル）、ケトン（例、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン）、エーテル（例、テトラヒドロフラン、1，2-ジメトキシエタン）が含まれる。アルキルハライド及びケトンが好ましい。また、二種類以上の有機溶媒を併用してもよい。塗布方法としてはカーテンコーティング、ディップコーティング、スピンコーティング、印刷コーティング、スプレーコーティング、スロットコーティング、ロールコーティング、スライドコーティング、ブレードコーティング、グラビアコーティング、ワイヤーバー法等の公知の塗布方法が挙げられる。

【0084】

配向させた液晶性分子は、配向状態を維持して固定することが好ましい。固定化は、液晶性分子に導入した重合性基（P）の重合反応により実施することが好ましい。重合反応には、熱重合開始剤を用いる熱重合反応と光重合開始剤を用いる光重合反応とが含まれるが、光重合反応が好ましい。光の作用によりラジカルを発生させる重合開始剤の例としては、 α -カルボニル化合物（米国特許2367661号、同2367670号の各明細書記載）、アシロインエーテル（米国特許2448828号明細書記載）、 α -炭化水素置換芳香族アシロイン化合物（米国特許2722512号明細書記載）、多核キノン化合物（米国特許3046127号、同2951758号の各明細書記載）、トリアリールイミダゾールダイマーとp-アミノフェニルケトンとの組み合わせ（米国特許3549367号明細書記載）、アクリジン及びフェナジン化合物（特開昭60-105667

号公報、米国特許 4239850 号明細書記載) 及びオキサジアゾール化合物 (米国特許 4212970 号明細書記載)、アセトフェノン系化合物、ベンゾインエーテル系化合物、ベンジル系化合物、ベンゾフェノン系化合物、チオキサントン系化合物等が好ましい。アセトフェノン系化合物としては、例えば、2, 2-ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシメチル-1-フェニルプロパン-1-オン、4'-イソプロピル-2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、p-ジメチルアミノアセトン、p-tert-ブチルジクロロアセトフェノン、p-tert-ブチルトリクロロアセトフェノン、p-アジドベンザルアセトフェノン等が挙げられる。ベンジル系化合物としては、例えば、ベンジル、ベンジルジメチルケタール、ベンジルーβ-メトキシエチルアセタール、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン等が挙げられる。ベンゾインエーテル系化合物としては、例えば、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾイン-n-プロピルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾイン-n-ブチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル等が挙げられる。ベンゾフェノン系化合物としては、例えば、ベンゾフェノン、o-ベンゾイル安息香酸メチル、ミヒラーズケトン、4, 4'-ビスジエチルアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジクロロベンゾフェノン等が挙げられる。チオキサントン系化合物としては、例えば、チオキサントン、2-メチルチオキサントン、2-エチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、4-イソプロピルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン等が挙げられる。このような芳香族ケトン類からなる感光性ラジカル重合開始剤の中でも、アセトフェノン系化合物及びベンジル系化合物が、硬化特性、保存安定性、臭気等の面で特に好ましい。これらの芳香族ケトン類からなる感光性ラジカル重合開始剤は、1 種あるいは 2 種以上のものを所望の性能に応じて配合して使用することができる。また、感度を高める目的で重合開始剤に加えて、増感剤を用いてもよい。増感剤の例には、n-ブチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-ブチルホスフィン、及びチオキサントン等が含まれる。

【0085】

光重合開始剤は複数種を組み合わせてもよく、使用量は、塗布液の固形分の 0.01～20 質量%であることが好ましく、0.5～5 質量%であることがさらに好ましい。液晶性分子の重合のための光照射は、紫外線を用いることが好ましい。照射エネルギーは、 $20\text{ mJ}/\text{cm}^2 \sim 50\text{ J}/\text{cm}^2$ であることが好ましく、 $100 \sim 800\text{ mJ}/\text{cm}^2$ であることがさらに好ましい。光重合反応を促進するため、加熱条件下で光照射を実施してもよい。光学異方性層の厚さは、0.1～10 μm であることが好ましく、0.5～5 μm であることがさらに好ましい。

【0086】

本発明の位相差板は支持体を剥離など除去せずに用いる場合、透明で光学異方性が小さく、波長分散が小さいポリマーフィルムを支持体として用いることが好ましい。ここで支持体が透明であるとは、光透過率が 80%以上であることを意味する。波長分散が小さいとは、具体的には、 R_{e400}/R_{e700} の比が 1.2 未満であることが好ましい。光学異方性が小さいとは、具体的には、面内レターション (R_e) が 20 nm 以下であることが好ましく、10 nm 以下であることがさらに好ましい。透明支持体は、ロール状又は長方形のシート状の形状を有することが好ましく、ロール状の透明支持体を用いて、光学異方性層を積層してから、必要な大きさに切断することが好ましい。ポリマーの例には、セルロースエステル、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリアクリレート及びポリメタクリレートが含まれる。セルロースエステルが好ましく、アセチルセルロースがさらに好ましく、トリアセチルセルロースが最も好ましい。ポリマーフィルムは、ソルベントキャスト法により形成することが好ましい。透明支持体の厚さは、20～500 μm であることが好ましく、50～200 μm であることがさらに好ましい。透明支持体とその上に設けられる層（接着層、配向膜あるいは光学異方性層）との接着を改善するため、透明支持体に表面処理（例、グロー放電処理、コロナ放電処理、紫外線 (UV) 処理、火炎処理）を実施してもよい。透明支持体の上に、接着層（下塗り層）を設けてもよい。

【0087】

支持体上に液晶性化合物を配向させるためには配向膜を用いることが好ましい

。配向膜は、有機化合物（好ましくはポリマー）のラビング処理、無機化合物の斜方蒸着、マイクログループを有する層の形成、あるいはラングミュア・ブロッジェット法（LB膜）による有機化合物（例えば、 ω -トリコ酸、ジオクタデシルジメチルアンモニウムクロリド、ステアリル酸メチルなど）の累積のような手段で設けることができる。さらに電場の付与、磁場の付与あるいは光照射により配向機能が生じる配向膜も知られている。ポリマーのラビング処理により形成する配向膜が特に好ましい。ラビング処理はポリマー層の表面を紙や布で一定方向に数回こすることにより実施することができる。

【0088】

棒状液晶性分子は、塗布平面に対して実質的に水平（0～30度の範囲の平均傾斜角）に配向させることも、実質的に斜め（30～70度の範囲の平均傾斜角）に配向させることも実質的に垂直（50～90度の範囲の平均傾斜角）に配向させることも、同一層内で傾斜角が連続的に変化するハイブリッド配向（例えば水平～垂直）させることも可能であり、配向膜に使用するポリマーの種類を選択することで、棒状液晶性分子の配向（特に配向膜界面の傾斜角）をコントロールすることができる。本発明では、それぞれに用いる配向膜を水平配向膜、斜め配向膜、垂直配向膜と表現する。また、水平配向膜のうちラビング方向と実質的に異なる方向（主として直交方向）に棒状液晶性分子を配向させることのできる配向膜を特に直交配向膜と表現する。

【0089】

ディスコティック液晶性分子は、水平配向膜を用いることで塗布平面に対しディスコティックコア面がおおよそ平行になり、実質的に水平（0～30度の範囲の平均傾斜角）に配向させることが可能であり、斜め配向膜、垂直配向膜を用いることで実質的に斜め（30～70度の範囲の平均傾斜角）に配向させることも実質的に垂直（50～90度の範囲の平均傾斜角）に配向させることが可能であり、同一層内で傾斜角が連続的に変化するハイブリッド配向（例えば水平～垂直）させることも可能である。一方、直交配向膜を用いた場合、塗布平面に対しディスコティックコア面がおおよそ垂直にかつラビング方向に直交して配向させることができる。いずれの場合も所望の配向方向に合わせて適宜、配向膜を選択する

ことができる。

【0 0 9 0】

配向膜に用いる具体的なポリマーの種類については液晶セル又は光学補償シートについて種々の文献に記載があり、所望の配向方法、使用形態に合せて適宜選択できる。本発明では、特に重合性基を有するポリビニルアルコール誘導体、ポリアクリル酸誘導体を用いることで、液晶化合物と透明支持体の密着性を改善することができるが好ましい。このような重合性基を有するポリビニルアルコール誘導体、ポリアクリル酸誘導体からなる水平配向膜、斜め配向膜、垂直配向膜、直交配向膜としては特開平 9 - 1 5 2 5 0 9 号、特開 2 0 0 2 - 6 2 4 2 7 号、特開 2 0 0 2 - 9 0 5 4 5 号、特開 2 0 0 2 - 9 8 8 3 6 号等の各公報に記載されている化合物を用いることができる。

【0 0 9 1】

配向膜の厚さは 0. 0 1 ~ 5 μ m であることが好ましく、0. 0 5 ~ 1 μ m であることがさらに好ましい。なお、配向膜を用いて液晶性化合物を配向させてから、その配向状態のまま液晶性化合物を固定して光学異方性層を形成し、光学異方性層のみをポリマーフィルム（又は透明支持体）上に転写してもよい。配向状態の固定された液晶性化合物は、配向膜がなくても配向状態を維持することができる。そのため、本発明の位相差板では、配向膜は（位相差板の製造において必須ではあるが）必須ではない。

【0 0 9 2】

本発明の位相差板は、液晶性化合物の配向が固定された層を複数層有していてもよい。このような位相差板の例としては、特開 2 0 0 1 - 4 8 3 7 号公報、同 2 0 0 1 - 2 1 7 2 0 号公報、同 2 0 0 0 - 2 0 6 3 3 1 号公報に広帯域 $\lambda/4$ 板の技術が開示されている。以下に広帯域 $\lambda/4$ 板における発明の実施の形態を記載するが、本発明は $\lambda/4$ 板に限定されるものではない。

【0 0 9 3】

[広帯域 $\lambda/4$ 板の光学的性質]

広域帯 $\lambda/4$ とは、具体的には、波長 4 5 0 nm、5 5 0 nm 及び 6 5 0 nm で測定したレターデーション値/波長の値が、いずれも 0. 2 ~ 0. 3 の範囲内

であることを意味する。レターデーション値／波長の値は、0.21～0.29の範囲内であることが好ましく、0.22～0.28の範囲内であることがより好ましい。

偏光膜、位相差 π の偏光子及び位相差 $\pi/2$ の偏光子を用いると、広い波長領域で円偏光を近似的に達成することができる。特開平10-68816号公報には、円偏光の達成について、ポアンカレ球による説明が記載されている。偏光子（光学異方性層又は複屈折率フィルム）は、特定の波長において、実質的に π 又は $\pi/2$ の位相差を達成していればよい。ただし、可視領域のほぼ中間の波長である550 nmにおいて、位相差 π 又は $\pi/2$ を達成していることが好ましい。特定波長（ λ ）において位相差 π を達成するためには、特定波長（ λ ）において測定した偏光子のレターデーション値を $\lambda/2$ に調整すればよい。特定波長（ λ ）において位相差 $\pi/2$ を達成するためには、特定波長（ λ ）において測定した偏光子のレターデーション値を $\lambda/4$ に調整すればよい。

【0094】

特定波長（ λ ）を550 nmとすると、位相差 π の偏光子として用いる光学異方性層を波長550 nmで測定したレターデーション値は、200～290 nmであることが好ましく、210～280 nmであることがより好ましい。特定波長（ λ ）を550 nmとすると、位相差 $\pi/2$ の偏光子として用いる光学異方性層を波長550 nmで測定したレターデーション値は、100～145 nmであることが好ましく、110～140 nmであることがより好ましい。

【0095】

レターデーション値は、光学異方性層の法線方向から入射した光に対する面内のレターデーション値を意味する。具体的には、下記式により定義される値である。

$$\text{レターデーション値 (Re)} = (n_x - n_y) \times d$$

式中、 n_x 及び n_y は光学異方性層の面内の主屈折率であり、そして d は光学異方性層の厚み（nm）である。

【0096】

広帯域 $\lambda/4$ 板を作製する場合は位相差が π である層と位相差が $\pi/2$ である

層の交差角度が重要であり、 $60^\circ \pm 10$ であることが好ましく、 $60^\circ \pm 5$ であることがより好ましい。また、広帯域 $\lambda/4$ と偏光板又は偏光膜から円偏光板を作製する際は、偏光板（又は偏光膜）、位相差が π である層、位相差が $\pi/2$ である層の順に積層することが好ましい。本発明の位相差板を利用した円偏光板については、後に詳細に説明する。

【0097】

本発明において上記広帯域 $\lambda/4$ 板を作製する場合、下記の①～⑥の手順で作製することが好ましい。

- ① 透明支持体上に配向膜層を設ける。
- ② 配向膜層をラビングする。
- ③ ラビングした配向膜層上に本発明の液晶組成物（架橋性ポリマーは必須）を塗布する。
- ④ 必要により加熱処理を行い、液晶性化合物の配向、紫外線照射により固定化し、第1光学異方性層（位相は π か $\pi/2$ のいずれか）を形成する。
- ⑤ 第1光学異方性層の遅相軸と 60° 交差して第1光学異方性層上をラビングする。
- ⑥ 液晶組成物（架橋性ポリマーは必須ではない）を塗布して、第2光学異方性層を形成する。

【0098】

本発明の位相差板が液晶性化合物の配向が固定された層を複数層有する場合、少なくとも1層に用いる液晶組成物中に架橋性ポリマーが添加してあることが必須であるが、全ての層に添加されていてもよい。架橋性ポリマーを用いた層上においては、配向膜を用いずにもう1層の液晶性化合物の配向が固定された層を形成させることが可能となる。また、最上層に架橋性ポリマーを用いた場合、固定化後の表面がべとつかず、表面を布などで擦っても転写せず、有利となる場合もあるが、位相差板作製においては必ずしも必須ではない。

【0099】

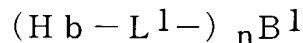
一方、液晶性化合物の配向が固定された層を、液晶性化合物と重合開始剤（必要に応じて溶媒）のみの液晶組成物で作製しようとする場合、配向膜側はほぼ水

平であっても空気界面側で傾斜角を持って配向するため、光学的にムラが生じてしまう場合が多い。本発明の架橋性ポリマーは、該光学的ムラを抑える効果もあるが、本発明の架橋性ポリマーを用いなくてもある種の添加剤を添加することで該光学的ムラは解消することができる。以下にこのような添加剤を配向制御剤と称し、好ましい例を低分子配向制御剤、高分子配向制御剤と分けて順に説明する。

【0100】

低分子配向制御剤としては、下記一般式 (V) で表される化合物を用いるのが特に好ましい。

一般式 (V)



式 (V) において、Hbは、炭素原子数が6～40の脂肪族基又は炭素原子数が6～40の脂肪族置換オリゴシロキサノキシ基を表す。Hbは、炭素原子数が6～40の脂肪族基であることが好ましく、炭素原子数が6～40のフッ素置換脂肪族基又は炭素原子数が6～40の分岐を有する脂肪族基であることがさらに好ましく、炭素原子数が6～40のフッ素置換アルキル基もしくは炭素原子数が6～40の分岐を有するアルキル基であることが最も好ましい。脂肪族基は、環状脂肪族基よりも鎖状脂肪族基の方が好ましい。鎖状脂肪族基は分岐を有していてもよい。脂肪族基の炭素原子数は、7～35であることが好ましく、8～30であることがより好ましく、9～25であることがさらに好ましく、10～20であることが最も好ましい。

脂肪族基には、アルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキニル基及び置換アルキニル基が含まれる。アルキル基、置換アルキル基、アルケニル基及び置換アルケニル基が好ましく、アルキル基及び置換アルキル基がさらに好ましい。

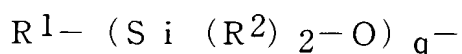
【0101】

脂肪族基の置換基の例には、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、シアノ基、ニトロ基、アルコキシ基、置換アルコキシ基（例えば、オリゴアルコキシ基）、アルケニルオキシ基（例、ビニルオキシ）、アシル基（例、アクリロイル、メタクリ

ロイル)、アシルオキシ基(例、アクリロイルオキシ、ベンゾイルオキシ)、スルファモイル基、脂肪族置換スルファモイル基及びエポキシアルキル基(例、エポキシエチル)が含まれる。置換基としては、ハロゲン原子が好ましく、フッ素原子がさらに好ましい。フッ素置換脂肪族基において、フッ素原子が脂肪族基の水素原子を置換している割合は、50～100%であることが好ましく、60～100%であることがより好ましく、70～100%であることがさらに好ましく、80～100%であることがさらにまた好ましく、85～100%であることが最も好ましい。

【0102】

前記脂肪族置換オリゴシロキサノキシ基の炭素原子数は、7～35であることが好ましく、8～30であることがより好ましく、9～25であることがさらに好ましく、10～20であることが最も好ましい。脂肪族置換オリゴシロキサノキシ基は、下記式で表される。



式中、 R^1 は水素原子、ヒドロキシル又は脂肪族基を表し； R^2 は水素原子、脂肪族基又はアルコキシ基を表し；そして、 q は1～12のいずれかの整数を表す。 R^1 及び R^2 でそれぞれ表される脂肪族基は、環状脂肪族基よりも鎖状脂肪族基の方が好ましい。鎖状脂肪族基は分岐を有していてもよい。脂肪族基の炭素原子数は、1～12であることが好ましく、1～8であることがより好ましく、1～6であることがさらに好ましく、1～4であることが特に好ましい。

【0103】

R^1 及び R^2 でそれぞれ表される脂肪族基には、アルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキニル基及び置換アルキニル基が含まれる。アルキル基、置換アルキル基、アルケニル基及び置換アルケニル基が好ましく、アルキル基及び置換アルキル基がさらに好ましい。

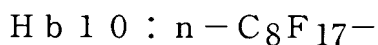
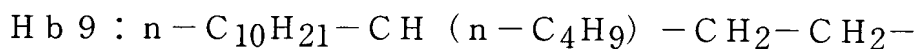
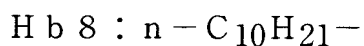
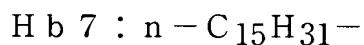
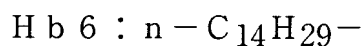
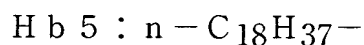
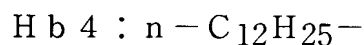
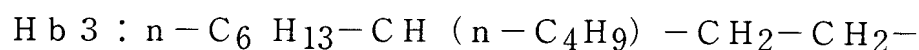
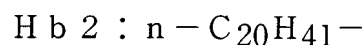
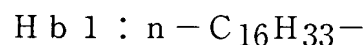
R^1 及び R^2 でそれぞれ表される脂肪族基は、置換基を有していてもよく、該置換基の例には、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、シアノ基、ニトロ基、アルコキシ基、置換アルコキシ基(例えば、オリゴアルコキシ基)、アルケニルオキシ基(例、ビニルオキシ)、アシル基(例、アクリロイル、メタクリロイル)、アシ

ルオキシ基 (例、アクリロイルオキシ、ベンゾイルオキシ)、スルファモイル基、脂肪族置換スルファモイル基及びエポキシアルキル基 (例、エポキシエチル) が含まれる。

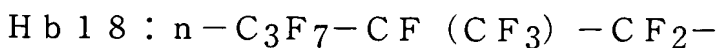
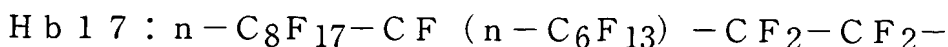
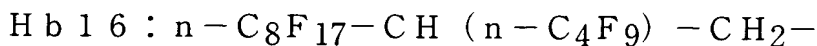
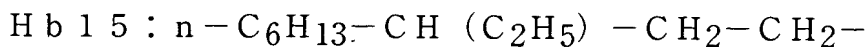
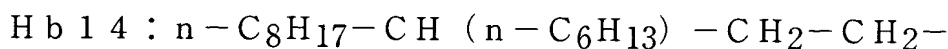
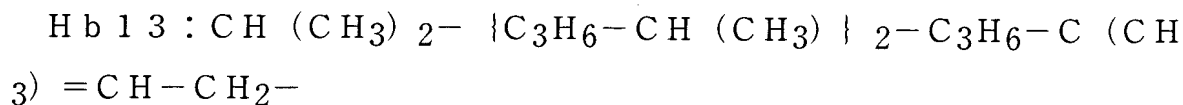
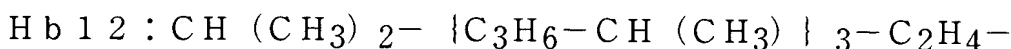
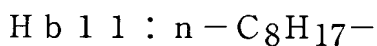
R^2 で表されるアルコキシ基は、環状構造あるいは分岐を有していてもよい。アルコキシ基の炭素原子数は、1～12 であることが好ましく、1～8 であることがより好ましく、1～6 であることがさらに好ましく、1～4 であることがさらにまた好ましい。

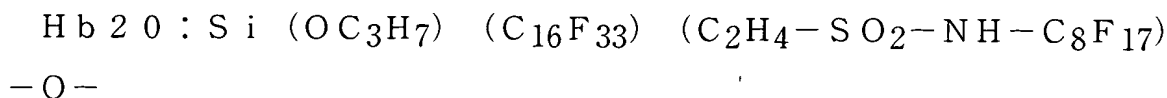
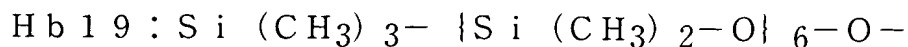
【0104】

以下に、H b の例を示す。



【0105】





【0106】

前記式(V)において、 L^1 は、単結合又は二価の連結基を表す。前記二価の連結基は、 -アルキレン基- 、 -フッ素置換アルキレン基- 、 -O- 、 -S- 、 -CO- 、 -NR- 、 $\text{-SO}_2\text{-}$ 及びそれらの組み合わせからなる群より選ばれる基であることが好ましい。Rは、水素原子又は炭素原子数が1～20のアルキル基である。 L^1 は、 -アルキレン基- 、 -O- 、 -S- 、 -CO- 、 -NR- 、 $\text{-SO}_2\text{-}$ 及びそれらの組み合わせからなる群より選ばれる二価の連結基であることがさらに好ましい。Rは、水素原子又は炭素原子数が1～20のアルキル基であることが好ましく、水素原子又は炭素原子数が1～15のアルキル基であることがさらに好ましく、水素原子又は炭素原子数が1～12のアルキル基であることが最も好ましい。

上記アルキレン基又はフッ素置換アルキレン基の炭素原子数は、1～40であることが好ましく、1～30であることがより好ましく、1～20であることがさらに好ましく、1～15であることがさらにまた好ましく、1～12であることが最も好ましい。

【0107】

以下に、 L^1 の例を示す。左側がHbに結合し、右側が B^1 に結合する。

L10: 単結合

L11: -O-

L12: -O-CO-

L13: $\text{-CO-C}_4\text{H}_8\text{-O-}$

L14: $\text{-O-C}_2\text{H}_4\text{-O-C}_2\text{H}_4\text{-O-}$

L15: -S-

L16: $\text{-N(n-C}_{12}\text{H}_{25})\text{-}$

L17: $\text{-SO}_2\text{-N(n-C}_3\text{H}_7)\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-O-}$

L18: $\text{-O-}\{\text{CF(CF}_3\text{)-CF}_2\text{-O}\}_3\text{-CF(CF}_3\text{)-}$

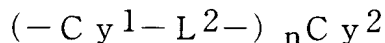
【0108】

前記式 (V) において、 n は 2 ～ 12 のいずれかの整数を表す。 n は 2 ～ 9 のいずれかの整数であることが好ましく、2 ～ 6 のいずれかの整数であることがより好ましく、2、3 又は 4 であることがさらに好ましく、3 又は 4 であることが最も好ましい。

【0109】

前記式 (V) において、 B^1 は、少なくとも三つの環状構造を含む排除体積効果を有する n 価の基である。 B^1 は下記式 (V-a) で表される n 価の基であることが好ましい。

一般式 (V-a)



前記式 (V-a) において、 C_{y^1} は二価の環状基を表す。 C_{y^1} は二価の芳香族炭化水素基又は二価の複素環基を表すのが好ましく、二価の芳香族炭化水素基を表すのがより好ましい。

二価の芳香族炭化水素基とは、アリーレン基及び置換アリーレン基を意味する。

アリーレン基の例には、フェニレン基、インデニレン基、ナフチレン基、フルオレニレン基、フェナントレニレン基、アントリレン基及びピレニレン基が含まれる。フェニレン基及びナフチレン基が好ましい。

置換アリーレン基の置換基の例には、脂肪族基、芳香族炭化水素基、複素環基、ハロゲン原子、アルコキシ基（例えば、メトキシ基、エトキシ基、メトキシエトキシ基）、アリールオキシ基（例えば、フェノキシ基）、アリールアゾ基（例えば、フェニルアゾ基）、アルキルチオ基（例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基）、アルキルアミノ基（例えば、メチルアミノ基、プロピルアミノ基）、アシル基（例えば、アセチル基、プロパノイル基、オクタノイル基、ベンゾイル基）、アシルオキシ基（例えば、アセトキシ基、ピバロイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基）、ヒドロキシル基、メルカプト基、アミノ基、カルボキシル基、スルホ基、カルバモイル基、スルファモイル基及びウレイド基が含まれる。

二価の芳香族炭化水素基に、別の芳香族炭化水素環が単結合、ビニレン結合又はエチニレン結合を介して置換基として結合していると、前述したように特定の液晶配向促進機能が得られる。

また、 $Hb-L^1$ に相当する基を、置換基として有してもよい。

【0110】

Cy^1 で表される二価の複素環基は、5員、6員又は7員の複素環を有することが好ましい。5員環又は6員環がさらに好ましく、6員環が最も好ましい。複素環を構成する複素原子としては、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子が好ましい。前記複素環は、芳香族性複素環であることが好ましい。芳香族性複素環は、一般に不飽和複素環である。最多二重結合を有する不飽和複素環がさらに好ましい。複素環の例には、フラン環、チオフェン環、ピロール環、ピロリン環、ピロリジン環、オキサゾール環、イソオキサゾール環、チアゾール環、イソチアゾール環、イミダゾール環、イミダゾリン環、イミダゾリジン環、ピラゾール環、ピラゾリン環、ピラゾリジン環、トリアゾール環、フラザン環、テトラゾール環、ピラン環、チイン環、ピリジン環、ピペリジン環、オキサジン環、モルホリン環、チアジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、ピペラジン環及びトリアジン環が含まれる。

【0111】

複素環に、他の複素環、脂肪族環又は芳香族炭化水素環が縮合していてもよい。縮合複素環の例には、ベンゾフラン環、イソベンゾフラン環、ベンゾチオフェン環、インドール環、インドリン環、イソインドール環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾチアゾール環、インダゾール環、ベンゾイミダゾール環、クロメン環、クロマン環、イソクロマン環、キノリン環、イソキノリン環、シンノリン環、フタラジン環、キナゾリン環、キノキサリン環、ジベンゾフラン環、カルバゾール環、キサンテン環、アクリジン環、フェナントリジン環、フェナントロリン環、フェナジン環、フェノキサジン環、チアントレン環、インドリジン環、キノリジン環、キヌクリジン環、ナフチリジン環、プリン環及びプテリジン環が含まれる。

二価の複素環基は、置換基を有していてもよい。置換基の例は、置換アリーレ

ン基の置換基の例と同様である。

二価の複素環基は、複素原子（例えば、ピペリジン環の窒素原子）で、 L^2 又は（ L^2 が単結合の場合）分子中心の環状基（ Cy^2 ）と結合してもよい。また、結合する複素原子がオニウム塩（例、オキソニウム塩、スルホニウム塩、アンモニウム塩）を形成していてもよい。

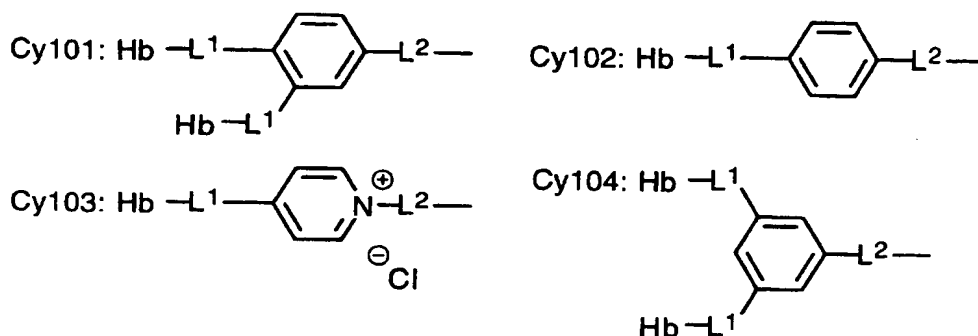
【0112】

Cy^1 及び後述する Cy^2 の環状構造が、全体として平面構造を形成していてもよい。環状構造が全体として平面構造（すなわち円盤状構造）を形成していると、前述したように特定の液晶配向促進機能が得られる。

以下に、 Cy^1 の例を示す。複数の $Hb-L^1$ に相当する基が二価の芳香族炭化水素基又は二価の複素環基に結合している場合、いずれかが前記式で定義する $Hb-L^1$ であって、残りは二価の芳香族炭化水素基又は二価の複素環基の置換基である。

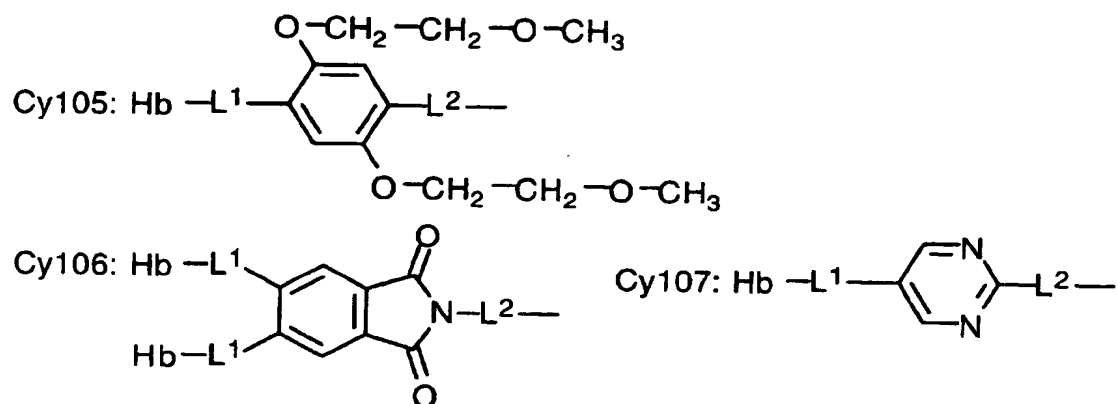
【0113】

【化28】



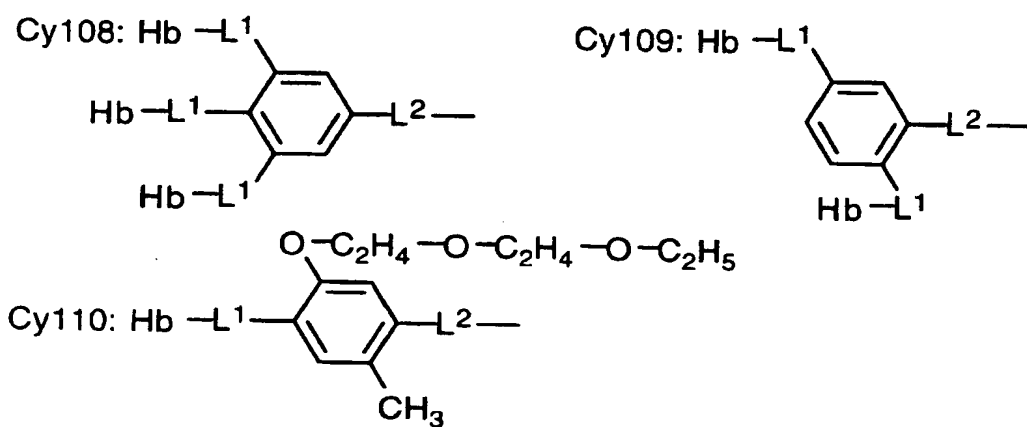
【0114】

【化 29】



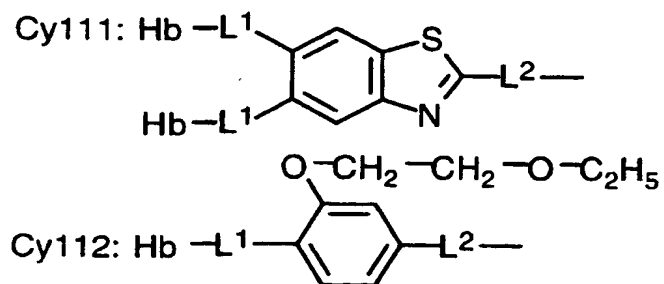
【0115】

【化 30】



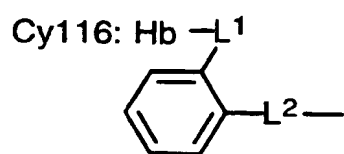
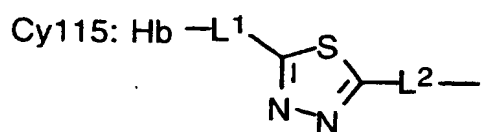
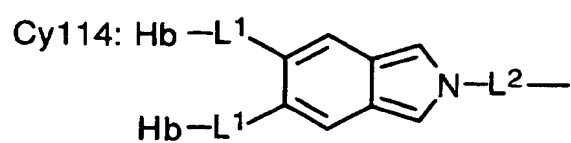
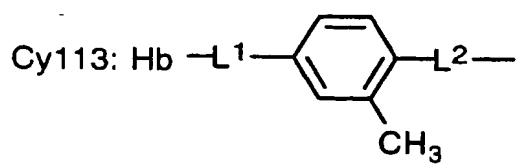
【0116】

【化 31】



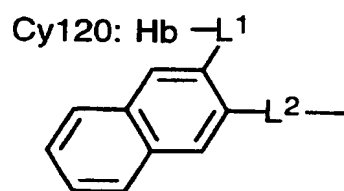
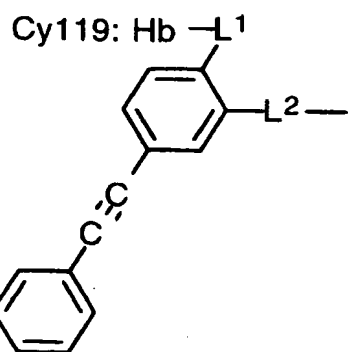
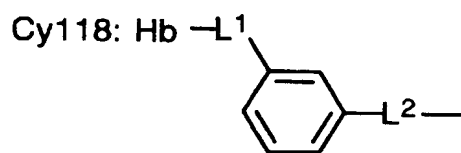
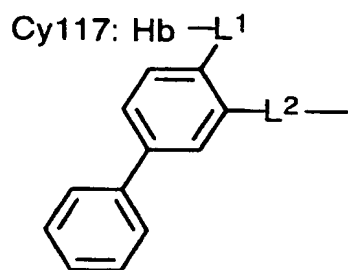
【0117】

【化 3 2】



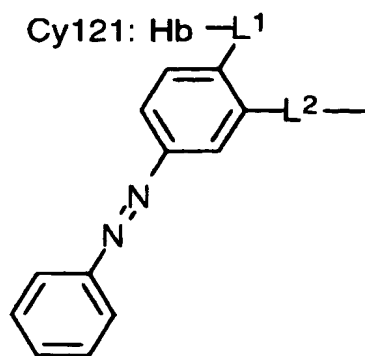
【0118】

【化 3 3】



【0119】

【化 3 4】



【0 1 2 0】

式 (V-a) において、L²は、単結合又はアルキレン基、—アルケニレン基、—アルキニレン基、—O—、—S—、—CO—、—NR—、—SO₂—及びそれらの組み合わせからなる群より選ばれる二価の連結基である。Rは、水素原子又は炭素原子数が1～30のアルキル基を表す。L²は、—O—、—S—、—CO—、—NR—、—SO₂—及びそれらの組み合わせからなる群より選ばれる二価の連結基であることが好ましい。Rは水素原子又は炭素原子数が1～20のアルキル基であることが好ましく、水素原子又は炭素原子数が1～15のアルキル基であることがさらに好ましく、水素原子又は炭素原子数が1～12のアルキル基であることが最も好ましい。

上記アルキレン基の炭素原子数は、1～40であることが好ましく、1～30であることがより好ましく、1～20であることがさらに好ましく、1～15であることがさらにまた好ましく、1～12であることが最も好ましい。

上記アルケニレン基又はアルキニレン基の炭素原子数は、2～40であることが好ましく、2～30であることがより好ましく、2～20であることがさらに好ましく、2～15であることがさらにまた好ましく、2～12であることが最も好ましい。

【0 1 2 1】

以下に、L²の例を示す。左側がCy¹に結合し、右側がCy²に結合する。

L²0: 単結合

L²1: —S—

L 2 2 : $-\text{NH}-$

L 2 3 : $-\text{NH}-\text{SO}_2-\text{NH}-$

L 2 4 : $-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$

L 2 5 : $-\text{SO}_2-$

L 2 6 : $-\text{O}-\text{NH}-$

L 2 7 : $-\text{C}\equiv\text{C}-$

L 2 8 : $-\text{CH}=\text{CH}-\text{S}-$

L 2 9 : $-\text{CH}_2-\text{O}-$

L 3 0 : $-\text{N}(\text{CH}_3)-$

L 3 1 : $-\text{CO}-\text{O}-$

【0122】

前記式 (V-a) において、n は 2 ~ 12 のいずれかの整数を表す。n は 2 ~ 9 のいずれかの整数であることが好ましく、2 ~ 6 のいずれかの整数であることがより好ましく、2、3 又は 4 であることがさらに好ましく、3 又は 4 であることが最も好ましい。

前記式 (V-a) において、 Cy^2 は、n 価の環状基である。 Cy^2 は、n 価の芳香族炭化水素基又は n 価の複素環基であることが好ましい。

Cy^2 で表される芳香族炭化水素基の芳香族炭化水素環の例には、ベンゼン環、インデン環、ナフタレン環、フルオレン環、フェナントレン環、アントラセン環及びピレン環が含まれる。ベンゼン環及びナフタレン環が好ましく、ベンゼン環が特に好ましい。

Cy^2 で表される芳香族炭化水素基は置換基を有していてもよい。置換基の例には、脂肪族基、芳香族炭化水素基、複素環基、ハロゲン原子、アルコキシ基 (例えば、メトキシ基、エトキシ基、メトキシエトキシ基)、アリールオキシ基 (例えば、フェノキシ基)、アリールアゾ基 (例えば、フェニルアゾ基)、アルキルチオ基 (例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基)、アルキルアミノ基 (例えば、メチルアミノ基、プロピルアミノ基)、アリールアミノ基 (例えば、フェニルアミノ基)、アシル基 (例えば、アセチル基、プロパノイル基、オクタノイル基、ベンゾイル基)、アシルオキシ基 (例えば、アセトキシ基、

ピバロイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基)、ヒドロキシル基、メルカプト基、アミノ基、カルボキシル基、スルホ基、カルバモイル基、スルファモイル基及びウレイド基が含まれる。

【0123】

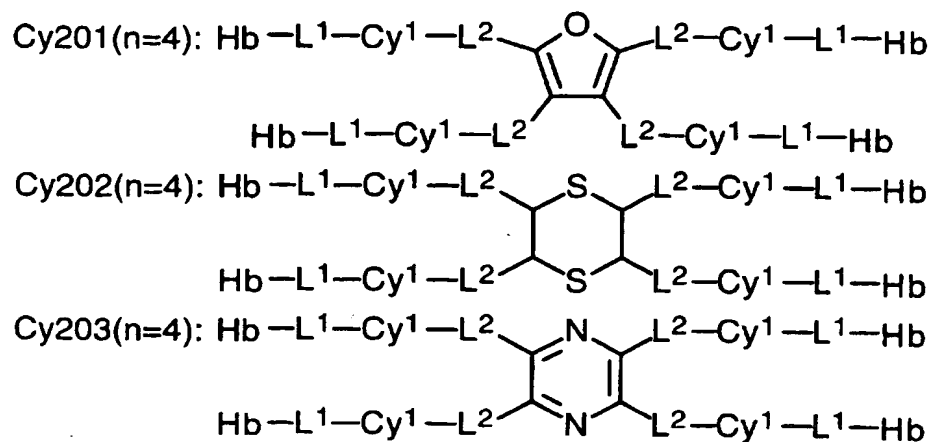
Cy²で表される複素環基は、5員、6員又は7員の複素環を有することが好ましい。5員環又は6員環がさらに好ましく、6員環が最も好ましい。前記複素環を構成する複素原子としては、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子が好ましい。前記複素環は、芳香族性複素環であることが好ましい。芳香族性複素環は、一般に不飽和複素環である。最多二重結合を有する不飽和複素環がさらに好ましい。前記複素環の例には、フラン環、チオフェン環、ピロール環、ピロリン環、ピロリジン環、オキサゾール環、イソオキサゾール環、チアゾール環、イソチアゾール環、イミダゾール環、イミダゾリン環、イミダゾリジン環、ピラゾール環、ピラゾリン環、ピラゾリジン環、トリアゾール環、フラザン環、テトラゾール環、ピラン環、チイン環、ピリジン環、ピペリジン環、オキサジン環、モルホリン環、チアジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、ピペラジン環及びトリアジン環が含まれる。トリアジン環が好ましく、1, 3, 5-トリアジン環が特に好ましい。

前記複素環に他の複素環、脂肪族環又は芳香族炭化水素環が縮合していてもよい。ただし、単環式複素環が好ましい。

【0124】

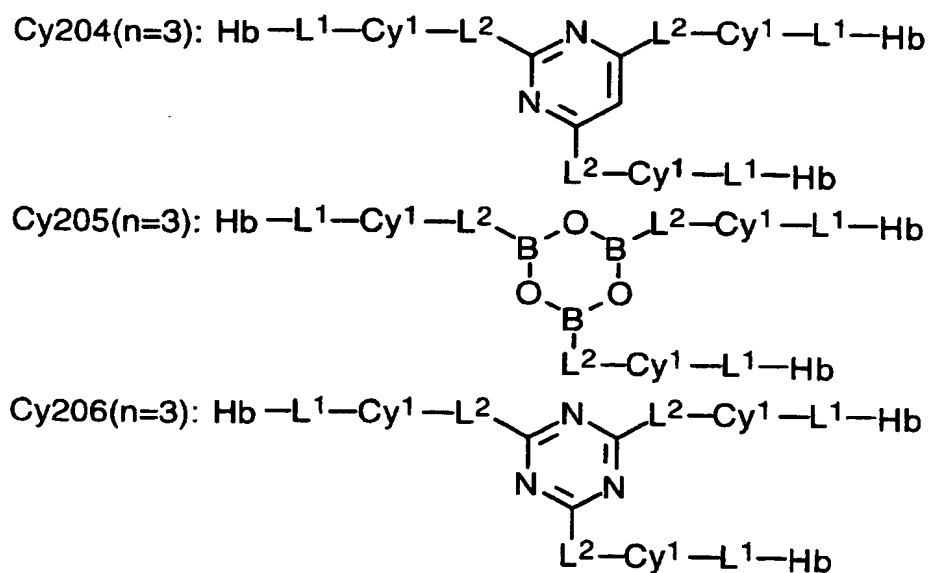
以下に、Cy²の例を示す。

【化 3 5】



【0 1 2 5】

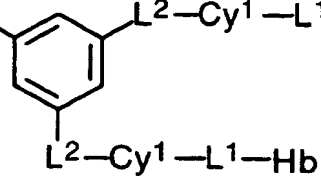
【化 3 6】



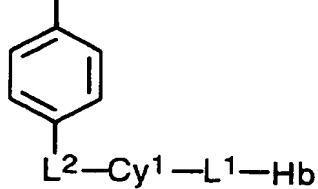
【0 1 2 6】

【化 3 7】

Cy207(n=3): $\text{Hb}-\text{L}^1-\text{Cy}^1-\text{L}^2$



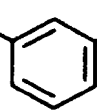
Cy208(n=2): $\text{Hb}-\text{L}^1-\text{Cy}^1-\text{L}^2$



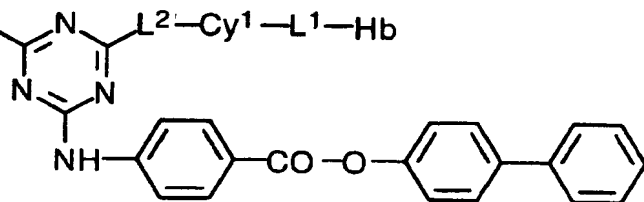
【0 1 2 7】

【化 3 8】

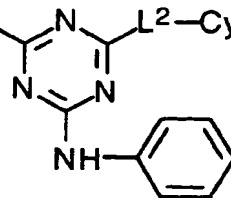
Cy209(n=2): $\text{Hb}-\text{L}^1-\text{Cy}^1-\text{L}^2$



Cy210(n=2): $\text{Hb}-\text{L}^1-\text{Cy}^1-\text{L}^2$



Cy211(n=2): $\text{Hb}-\text{L}^1-\text{Cy}^1-\text{L}^2$



【0 1 2 8】

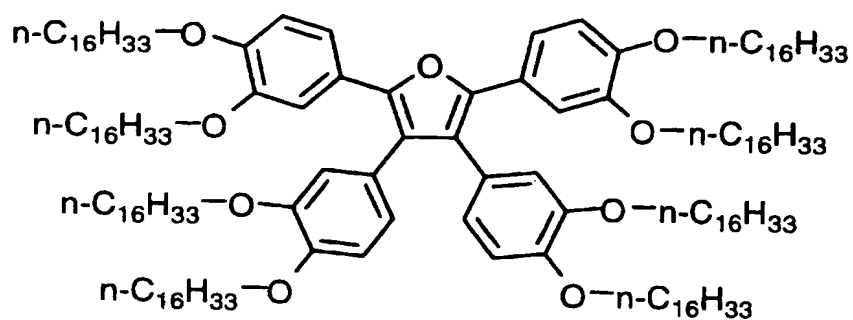
液晶配向促進剤は、以上述べた疎水性基（Hb）、連結基（L¹）及び排除体積効果を有する基（B¹）を組み合わせた化合物である。これらの組み合わせについて、特に制限はない。

以下に、前記一般式（V）で表される液晶配向促進剤の例を示す。

【0 1 2 9】

【化 3 9】

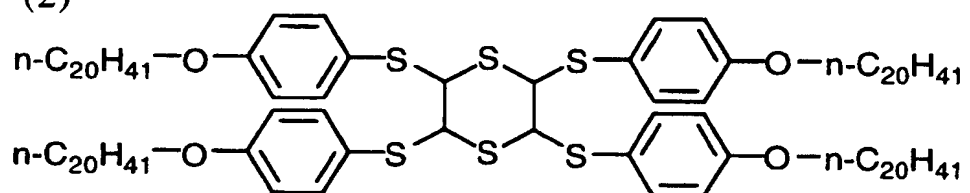
(1)



【0 1 3 0】

【化 4 0】

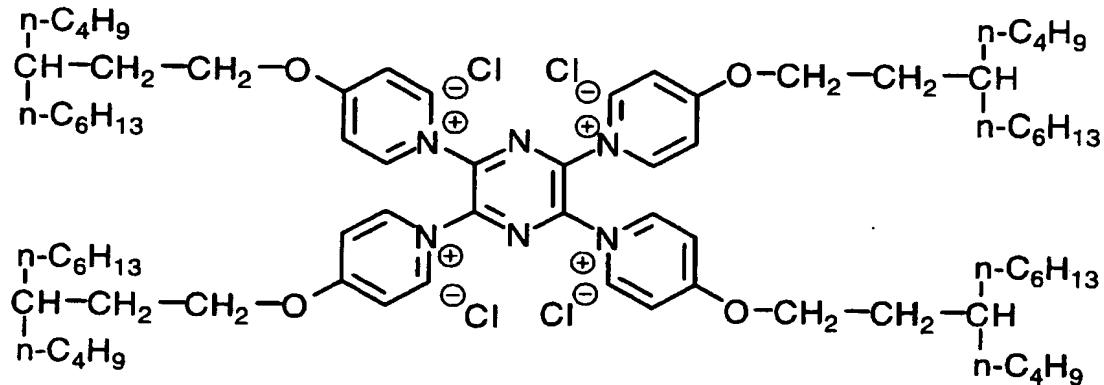
(2)



【0 1 3 1】

【化 4 1】

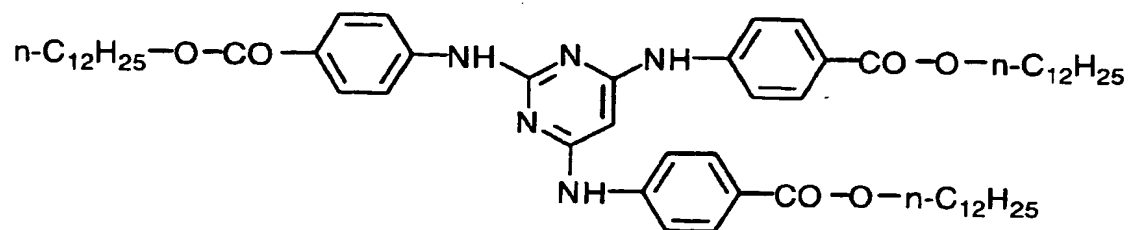
(3)



【0 1 3 2】

【化 4 2】

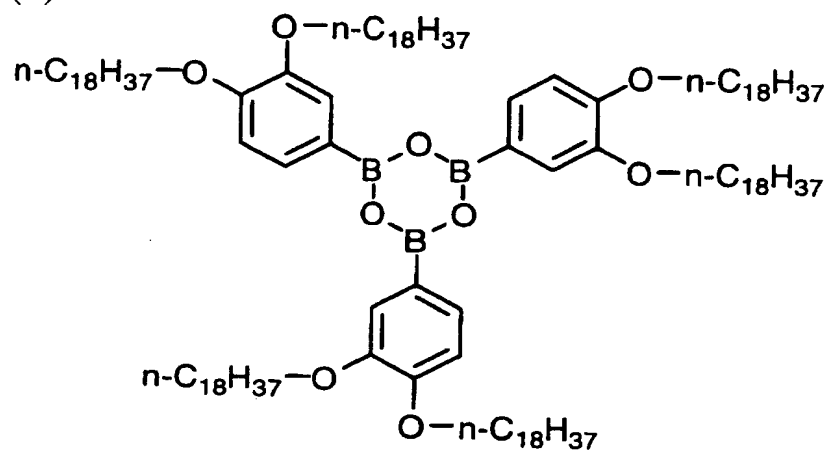
(4)



【0 1 3 3】

【化 4 3】

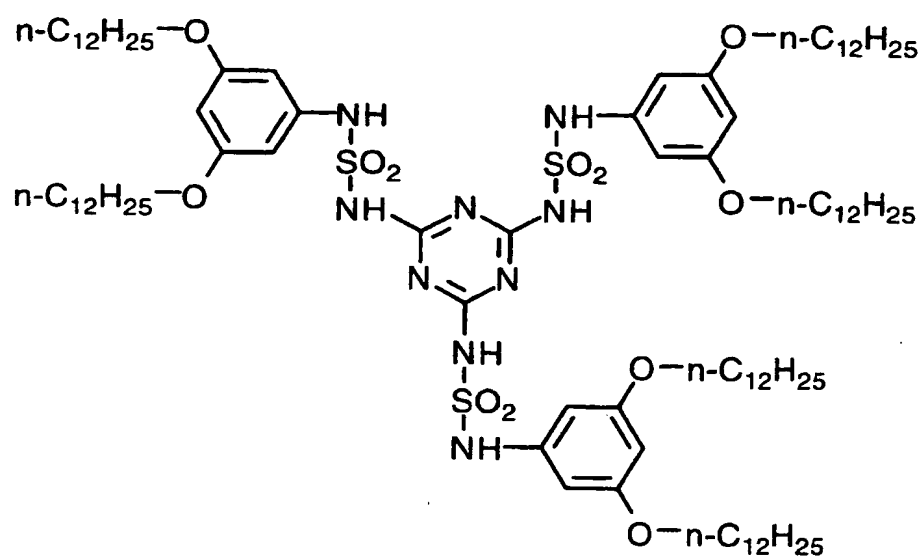
(5)



【0 1 3 4】

【化 4 4】

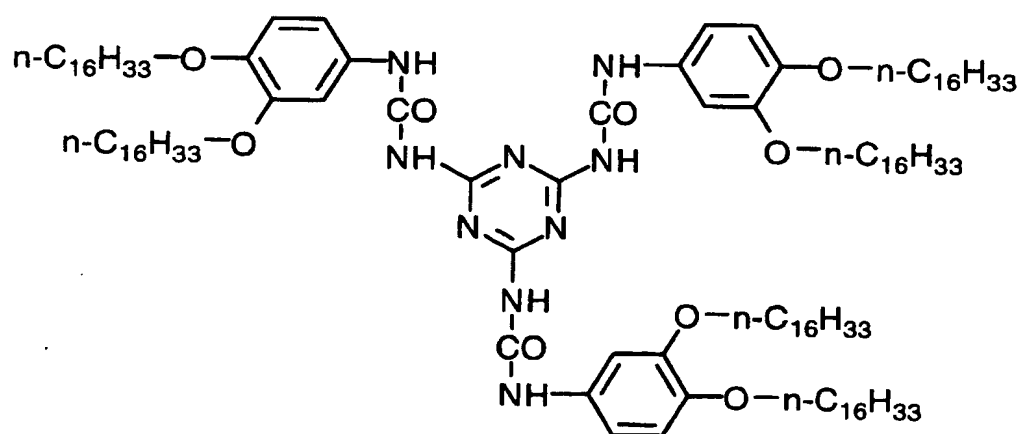
(6)



【0135】

【化 4 5】

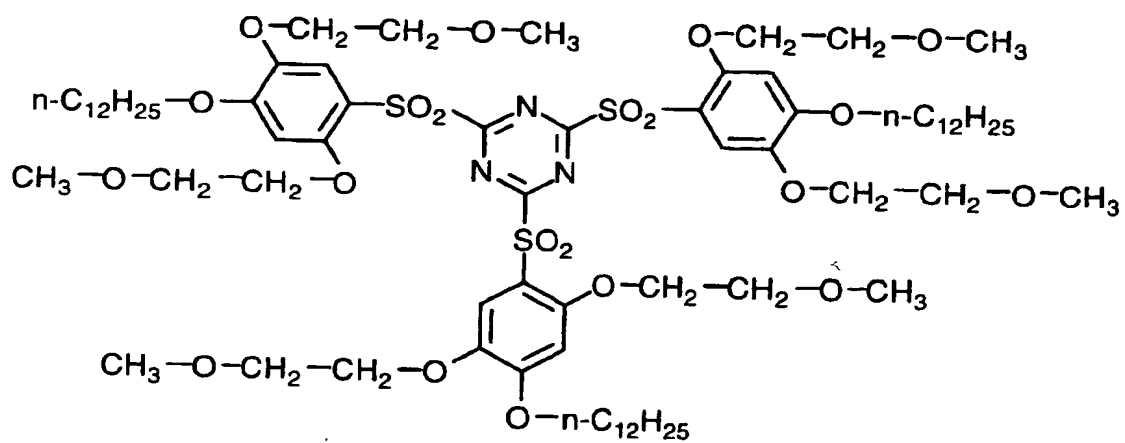
(7)



【0136】

【化 4 6】

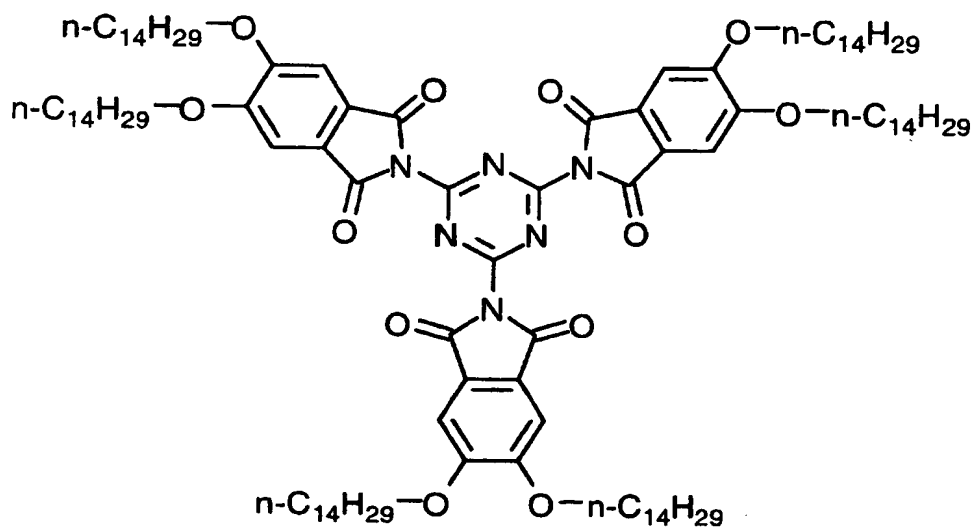
(8)



【0 1 3 7】

【化 4 7】

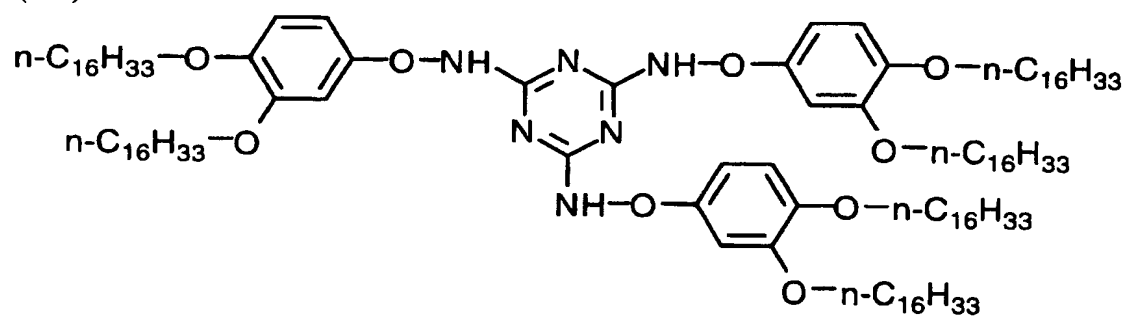
(9)



【0 1 3 8】

【化 4 8】

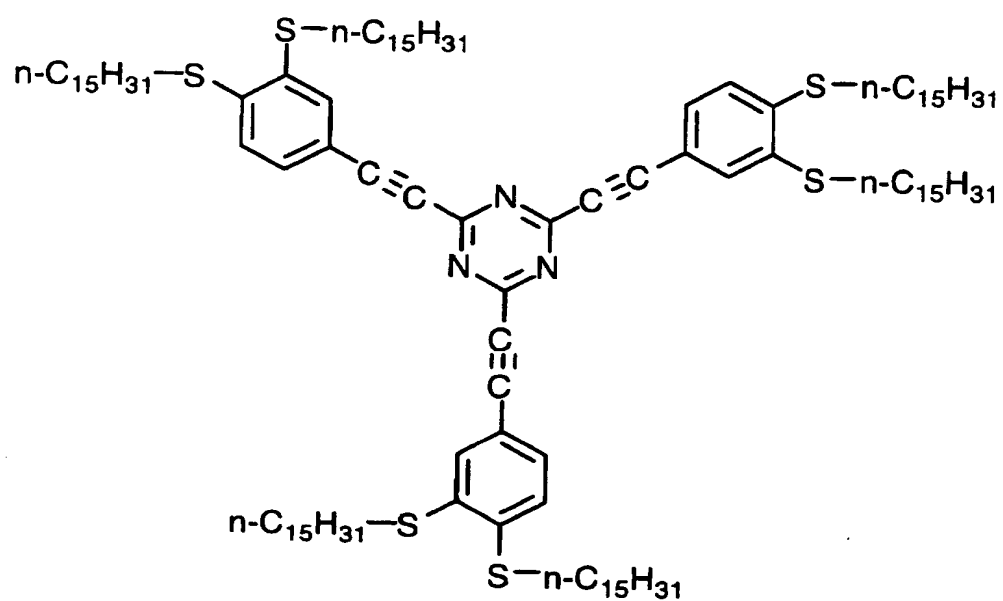
(10)



【0 1 3 9】

【化 4 9】

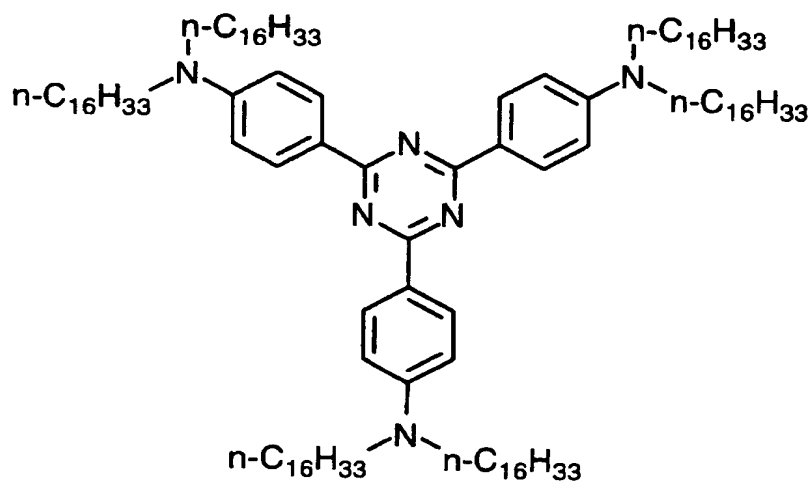
(11)



【0 1 4 0】

【化 50】

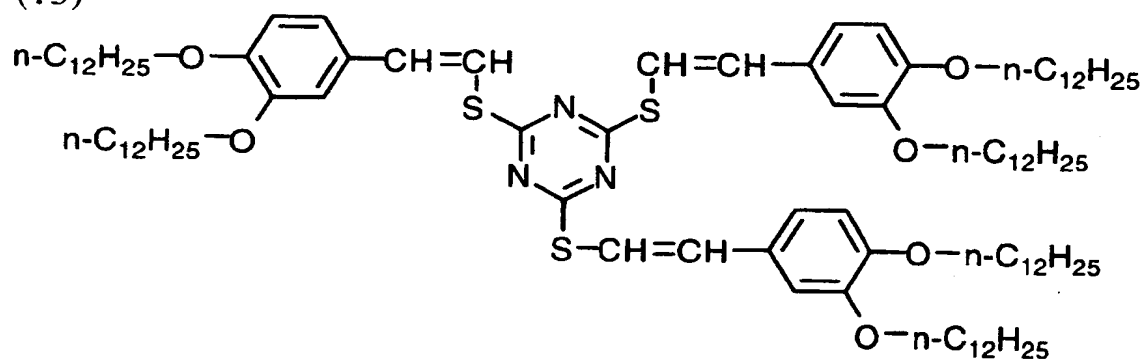
(12)



【0141】

【化 51】

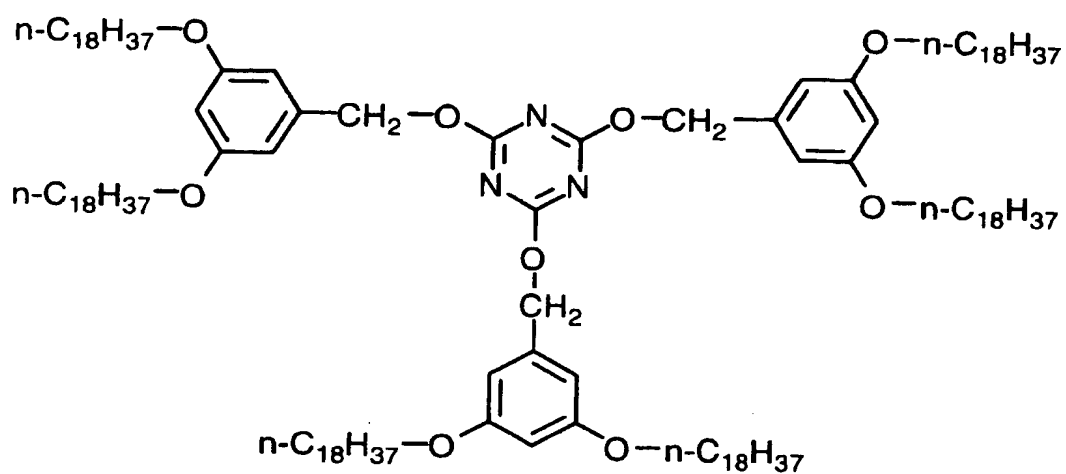
(13)



【0142】

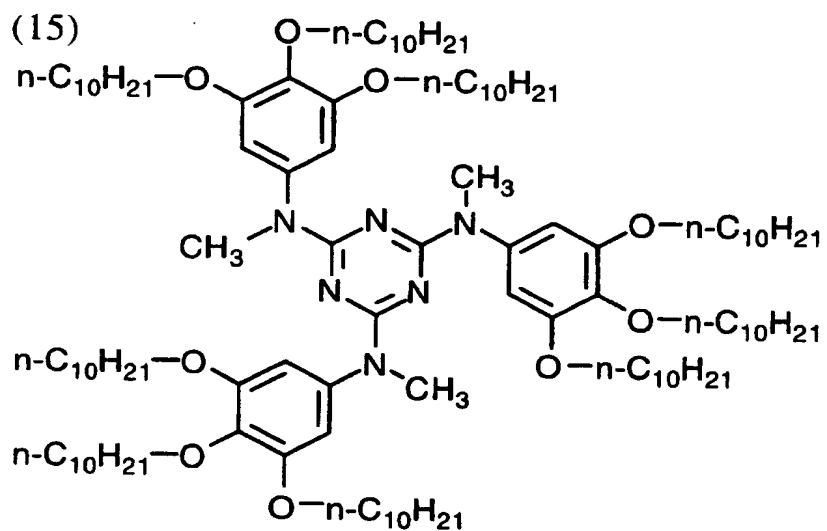
【化 5 2】

(14)



【0 1 4 3】

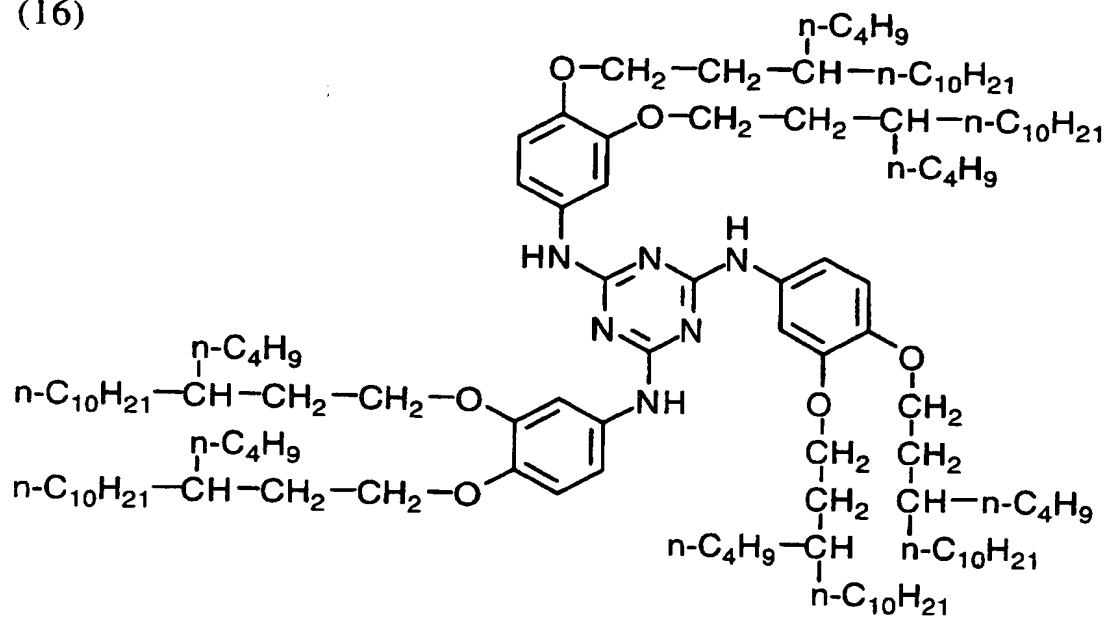
【化 5 3】



【0 1 4 4】

【化 5 4】

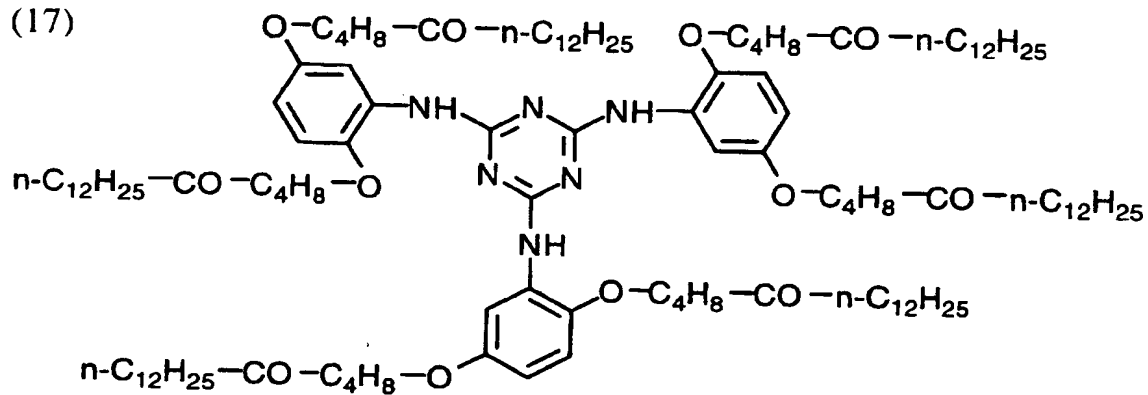
(16)



【0 1 4 5】

【化 5 5】

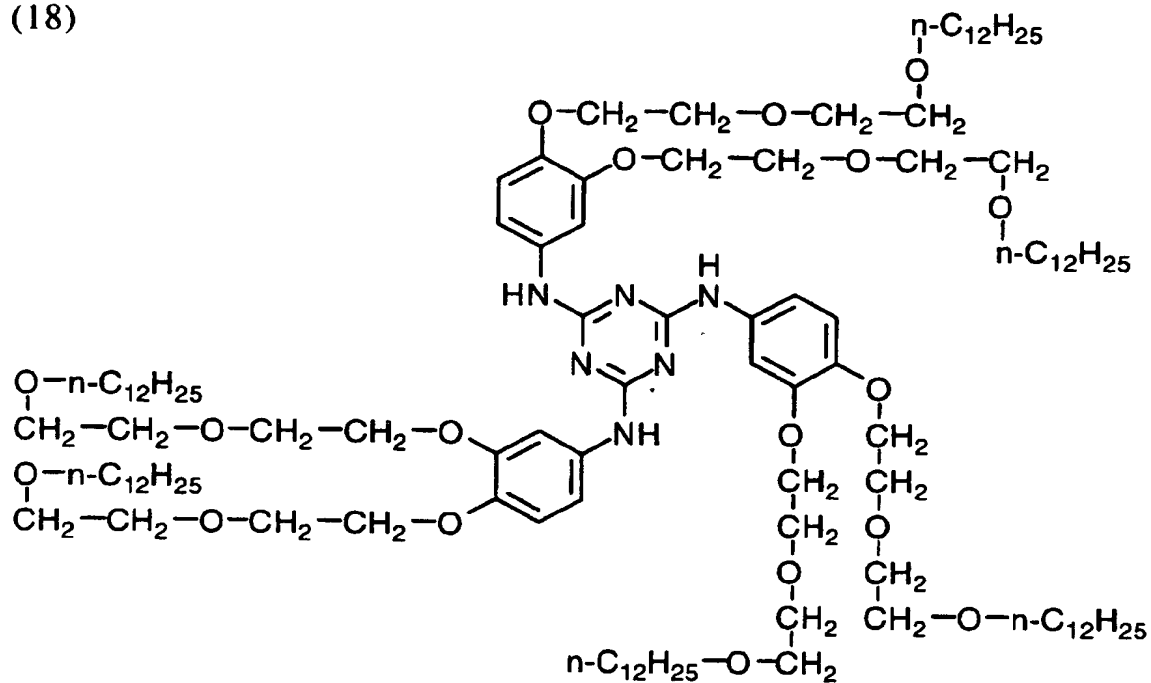
(17)



【0 1 4 6】

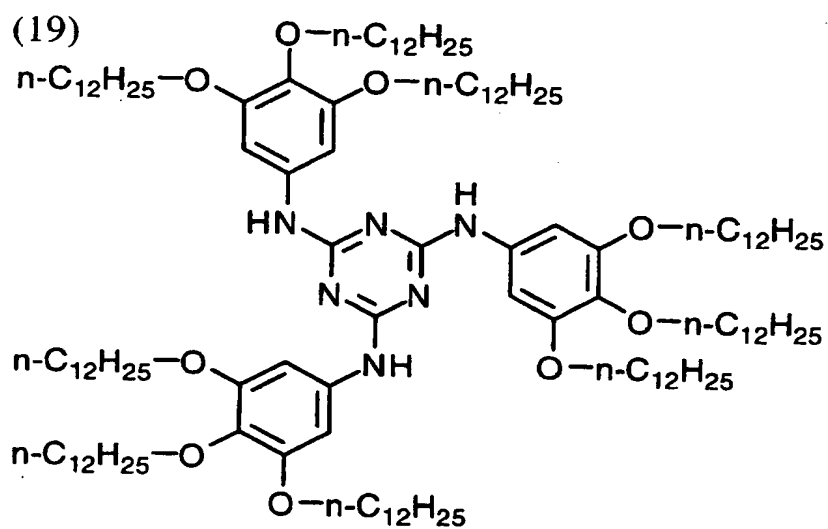
【化 5 6】

(18)



【0 1 4 7】

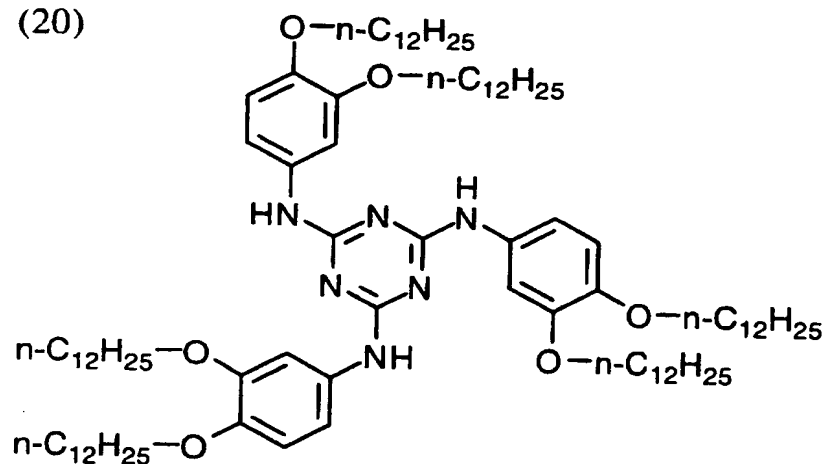
【化 5 7】



【0 1 4 8】

【化 58】

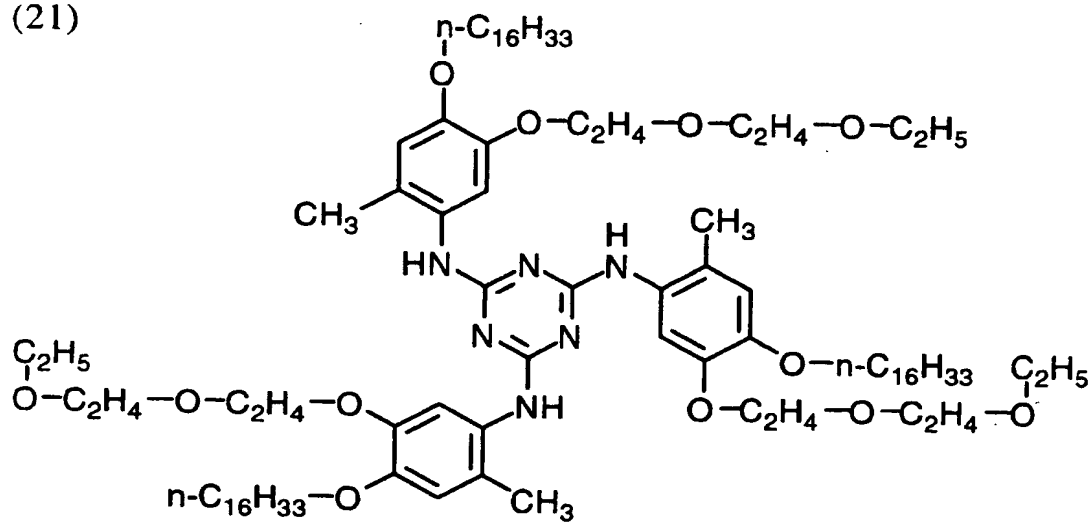
(20)



【0149】

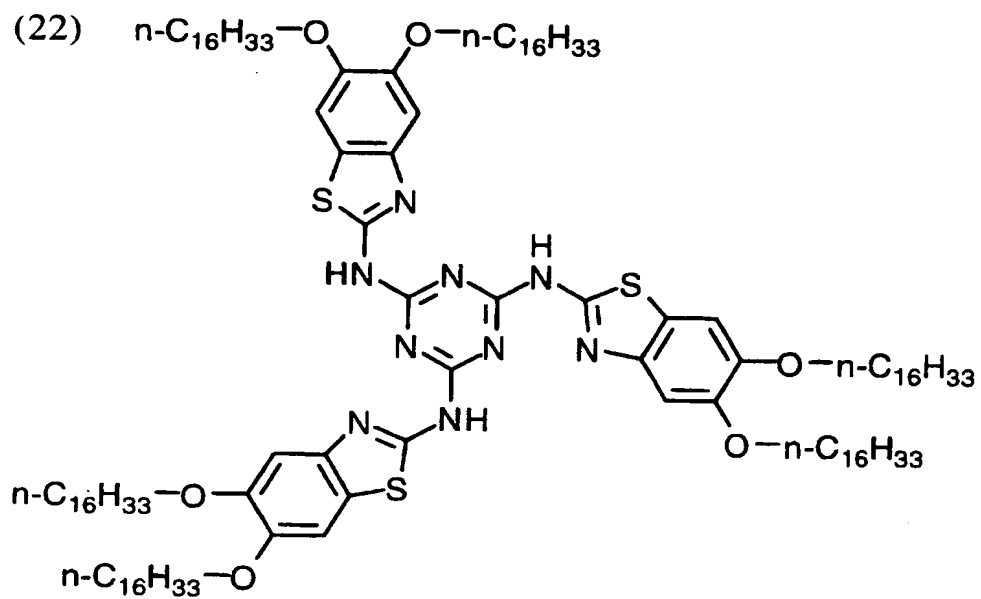
【化 59】

(21)



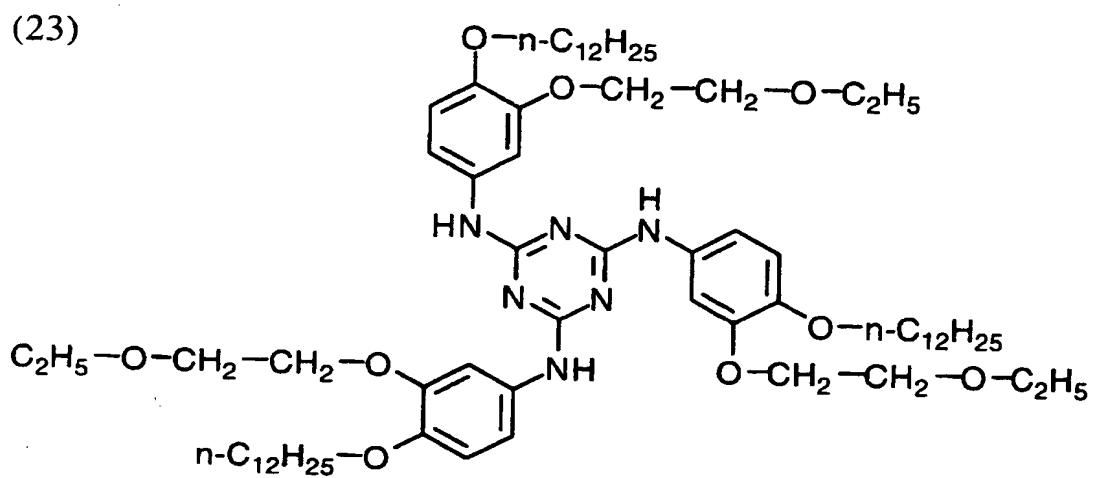
【0150】

【化 6 0】



【0 1 5 1】

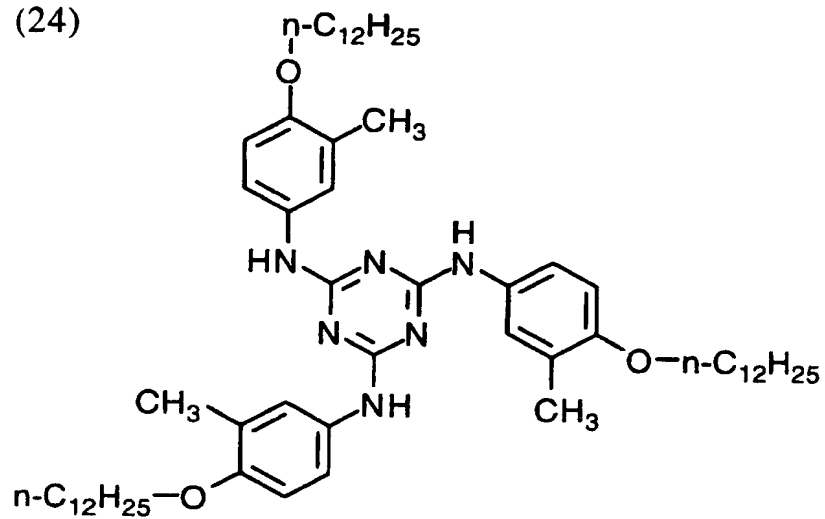
【化 6 1】



【0 1 5 2】

【化 6 2】

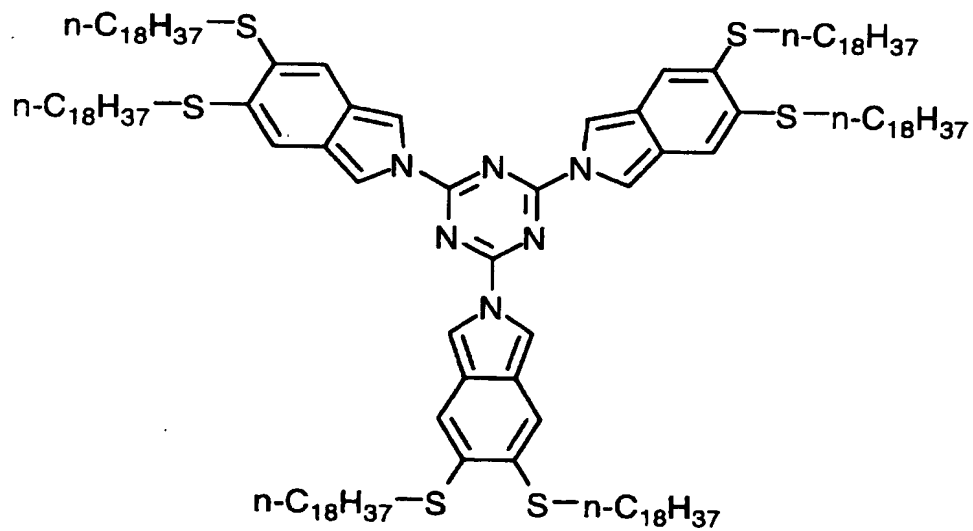
(24)



【0 1 5 3】

【化 6 3】

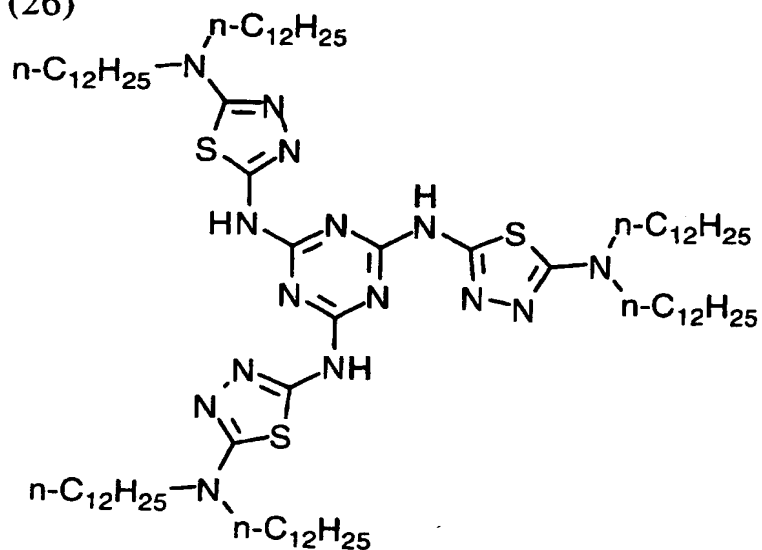
(25)



【0 1 5 4】

【化 6 4】

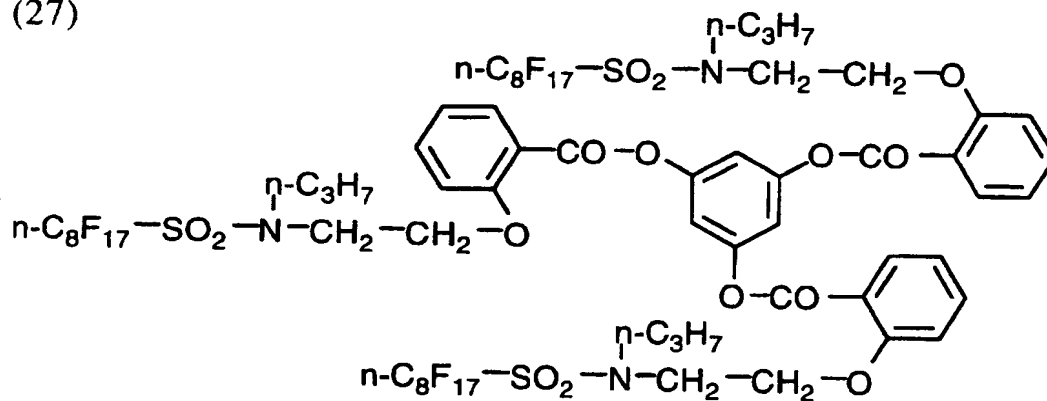
(26)



【0155】

【化 6 5】

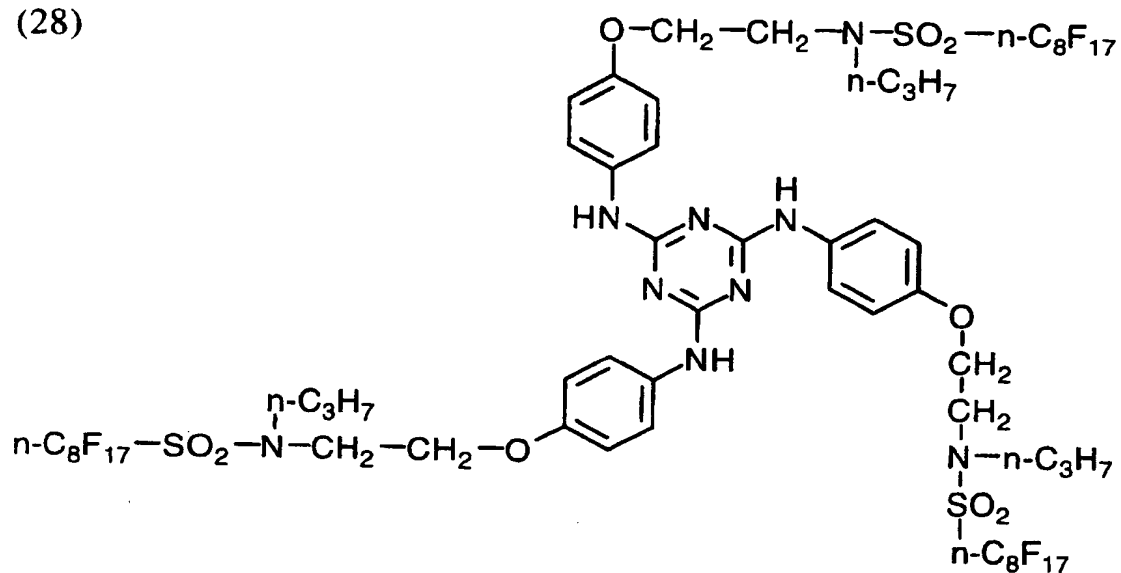
(27)



【0156】

【化 6 6】

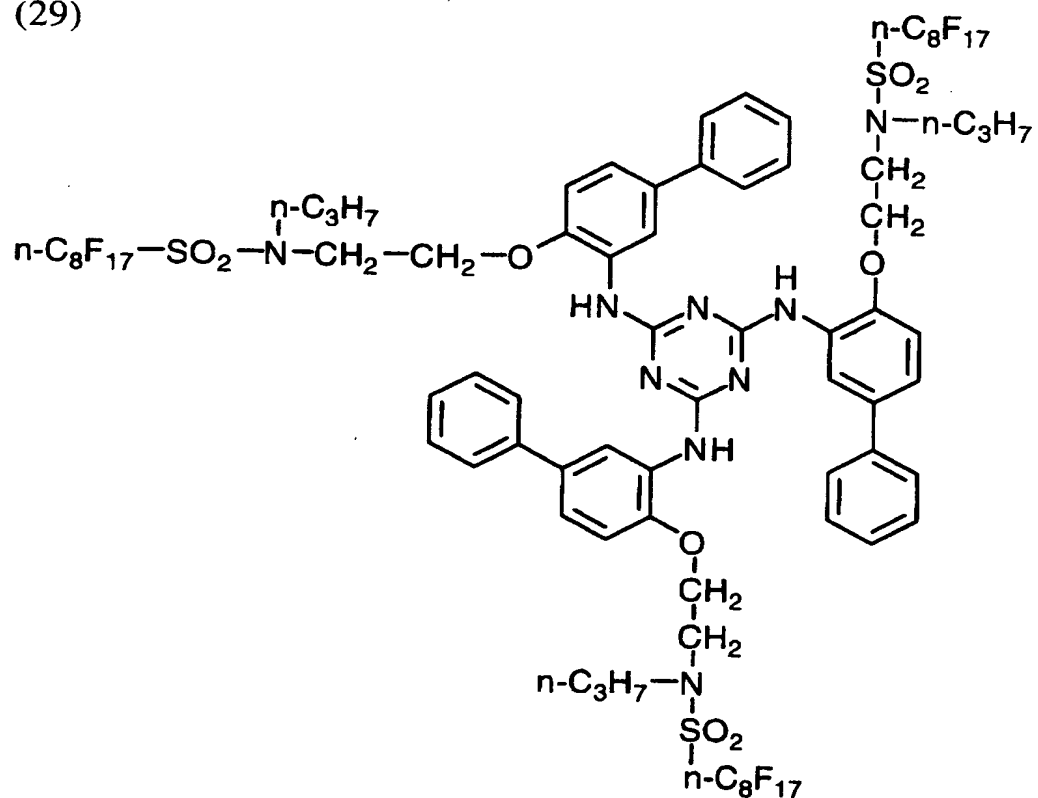
(28)



【0 1 5 7】

【化 6 7】

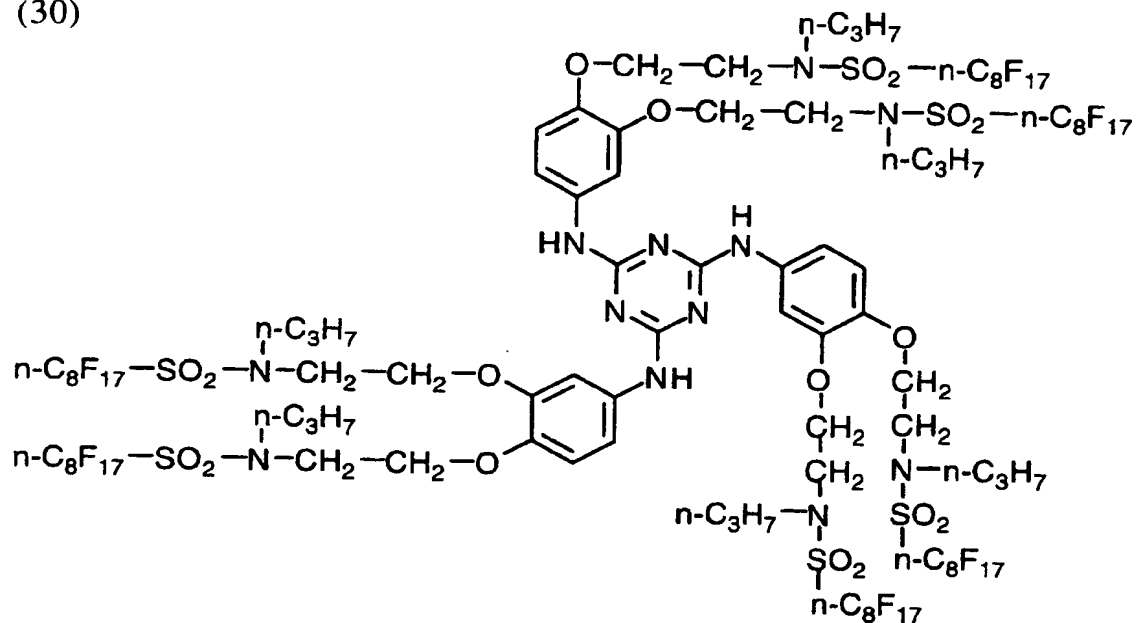
(29)



【0158】

【化68】

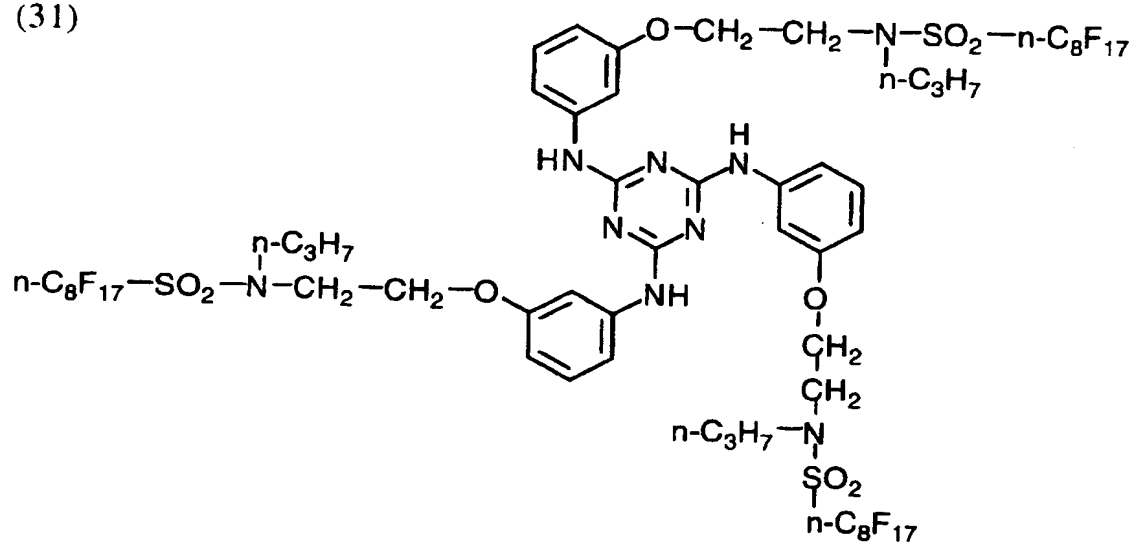
(30)



【0159】

【化69】

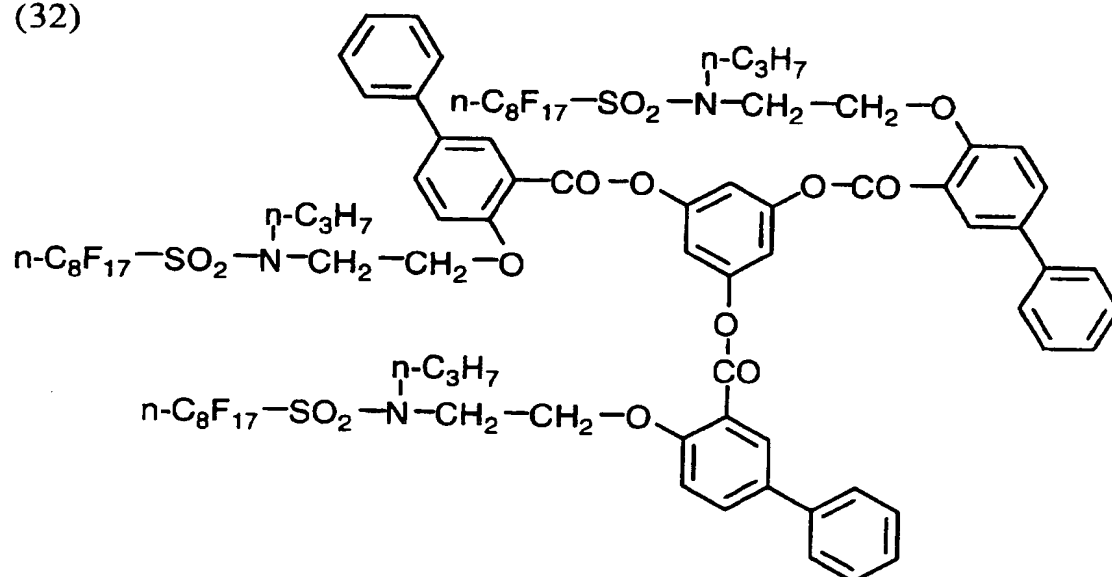
(31)



【0160】

【化 7 0】

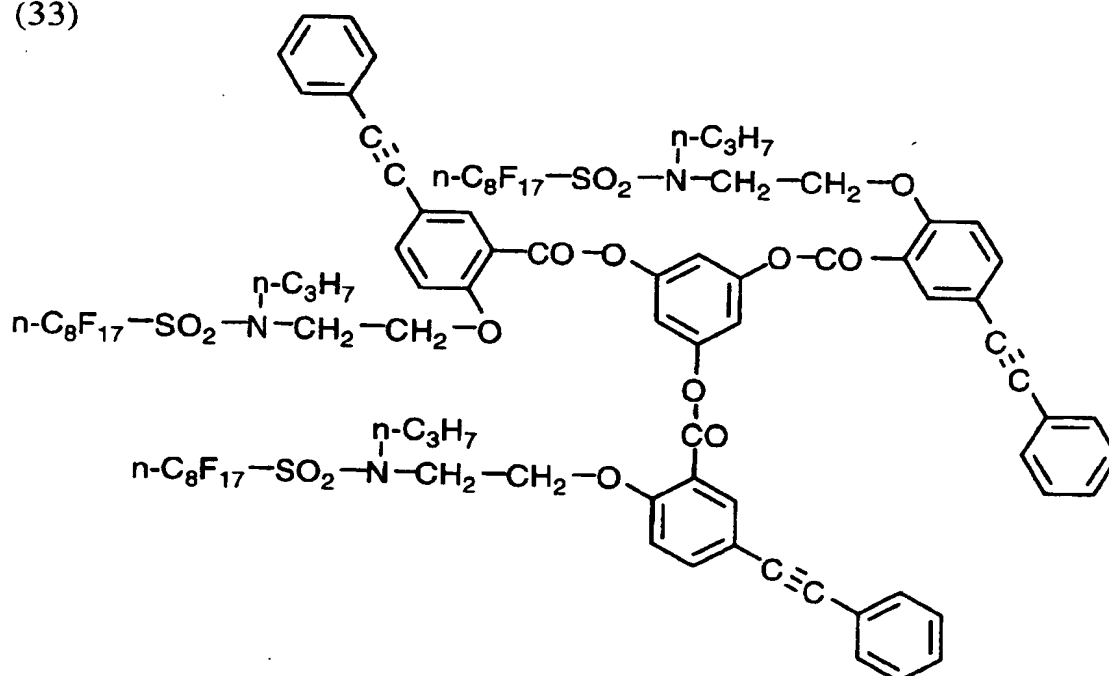
(32)



【0 1 6 1】

【化 7 1】

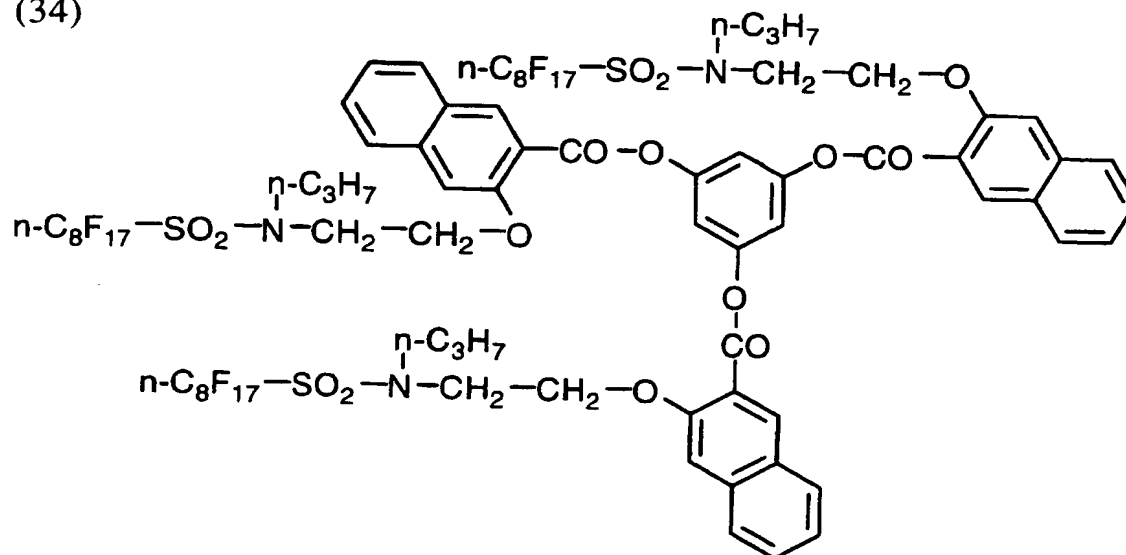
(33)



【0 1 6 2】

【化 7 2】

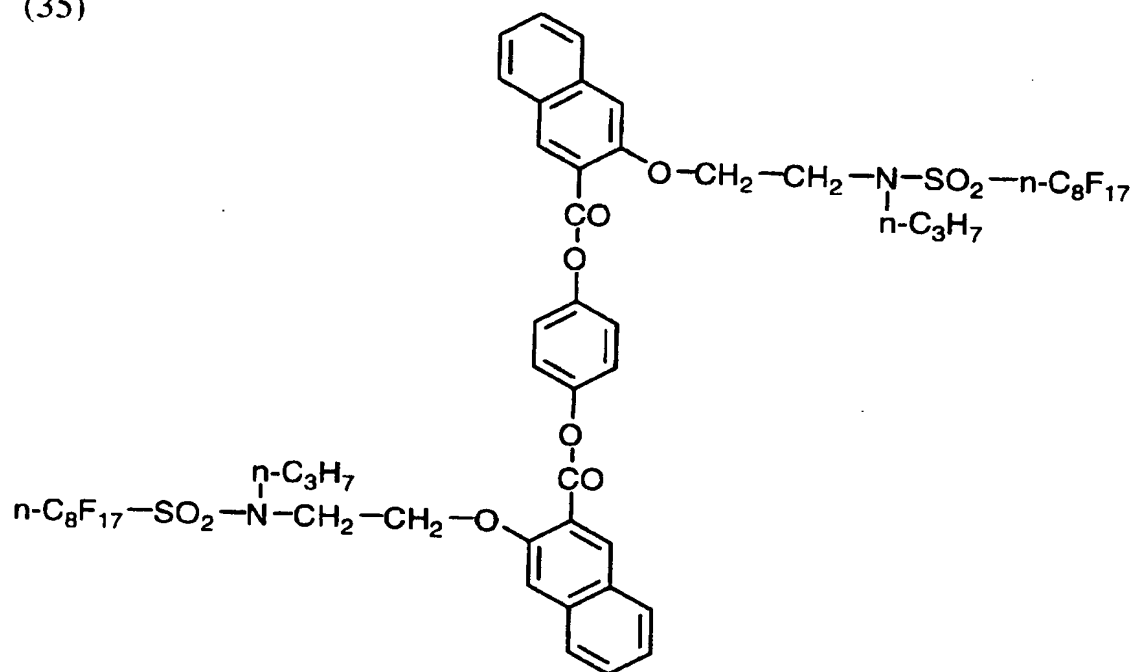
(34)



【0 1 6 3】

【化 7 3】

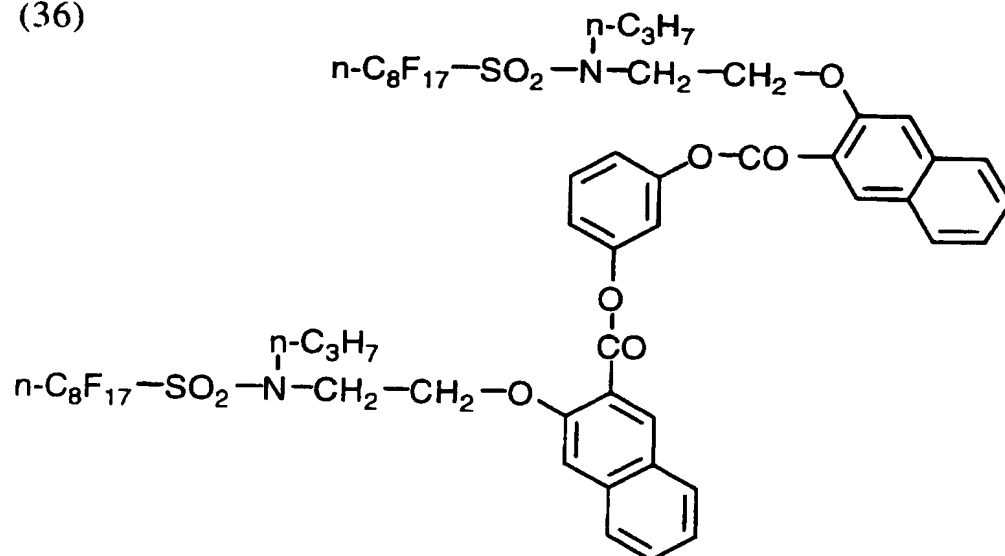
(35)



【0 1 6 4】

【化 7 4】

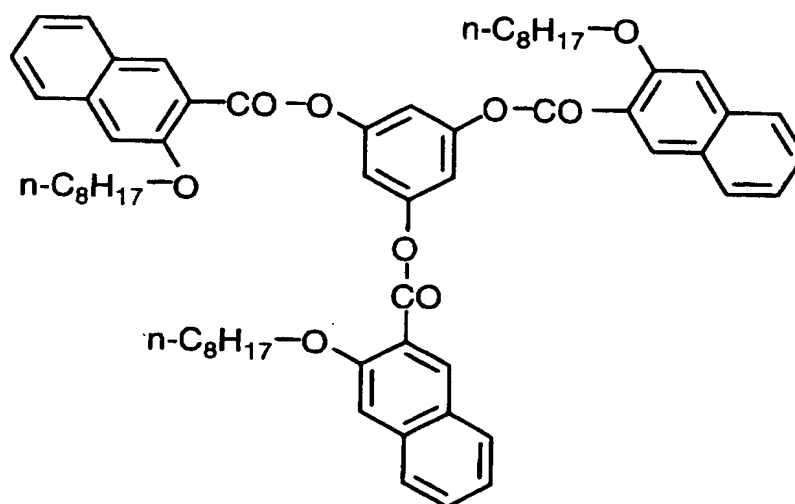
(36)



【0 1 6 5】

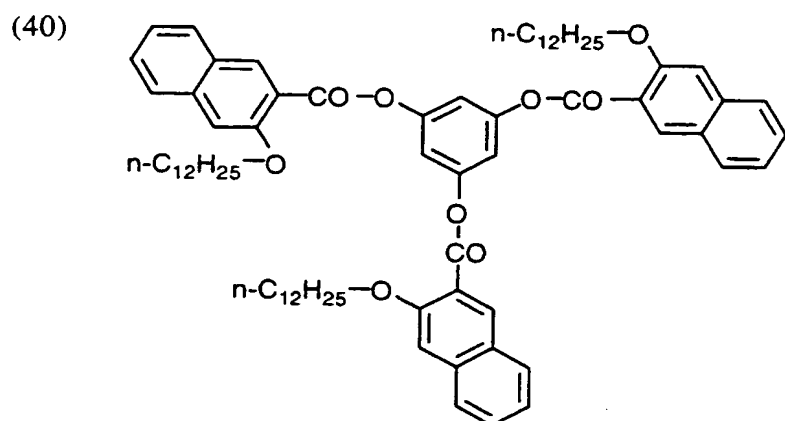
【化 7 5】

(37)

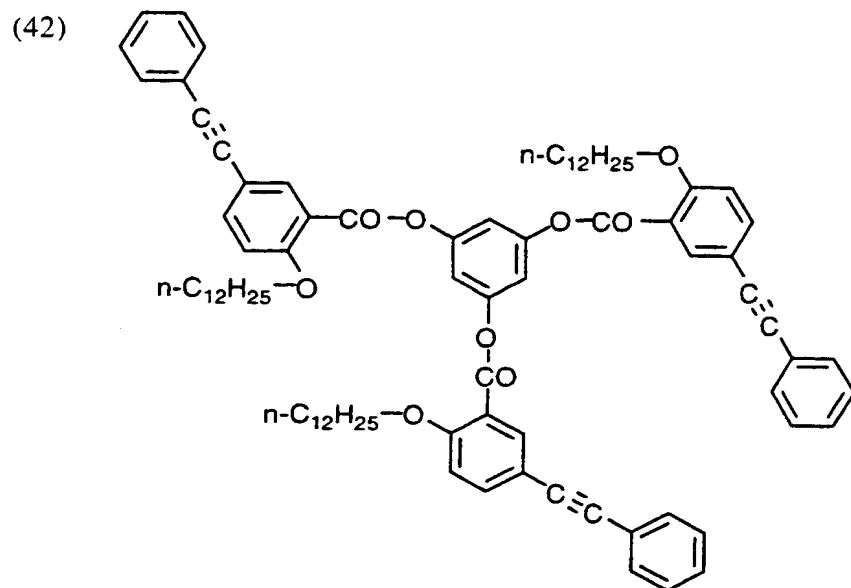


【0 1 6 6】

【化 78】

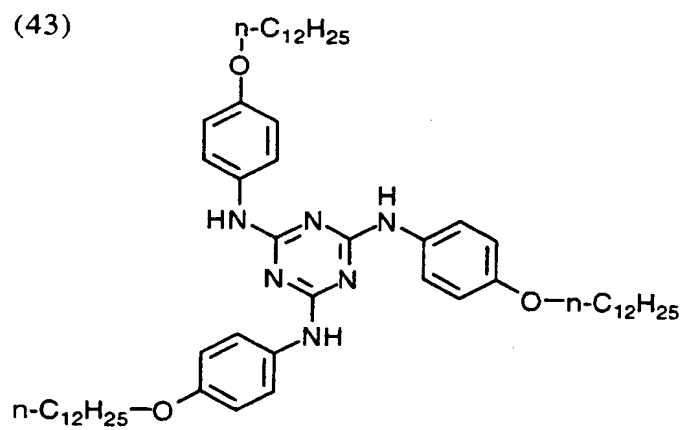


【化 80】



【0171】

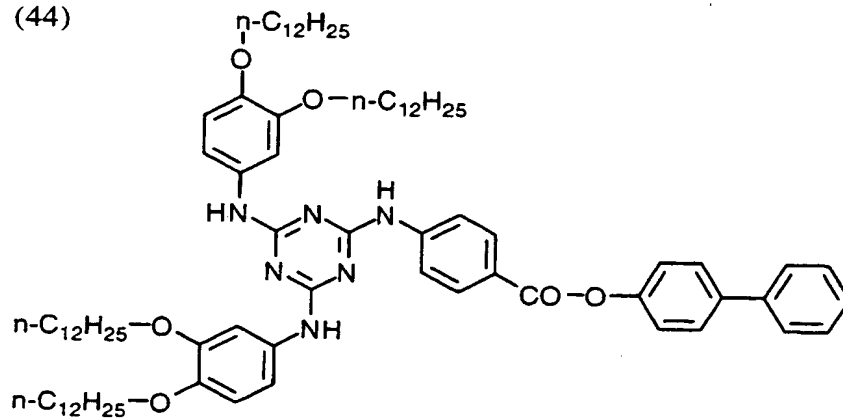
【化 81】



【0172】

【化 8 2】

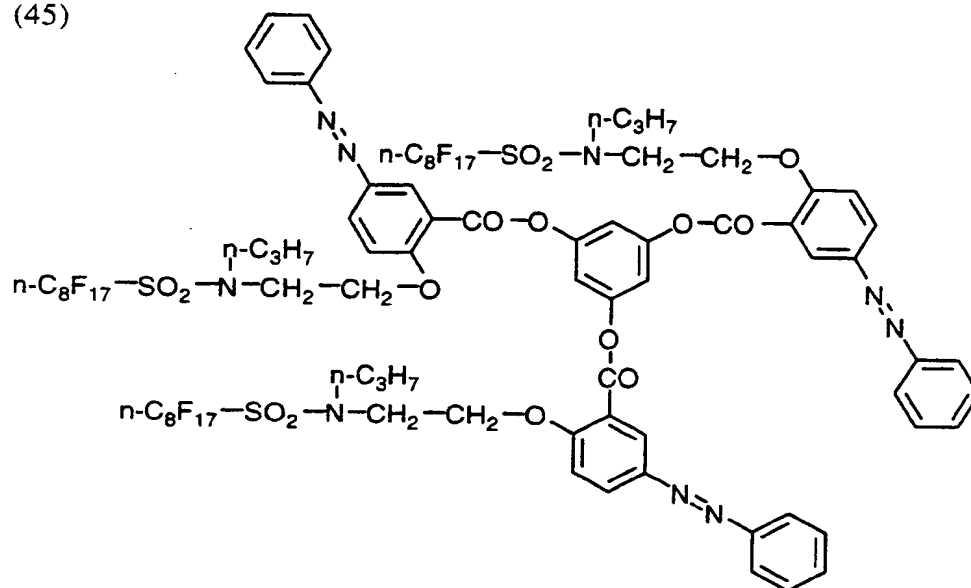
(44)



【 0 1 7 3 】

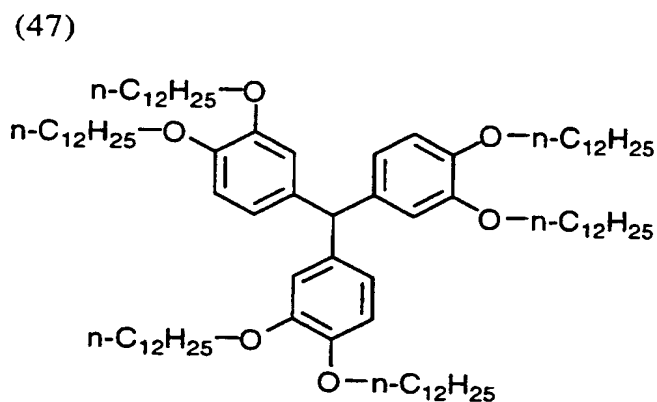
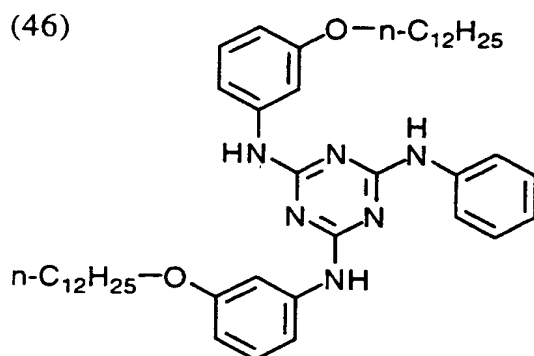
【化 8 3】

(45)



【 0 1 7 4 】

【化 8 4】



【0 1 7 5】

次に高分子配向制御剤について説明する。添加される高分子配向制御剤は液晶層の塗布液に溶解し得るポリマーであればよい。好ましい高分子配向制御剤の一例を以下に示す。

【0 1 7 6】

ポリプロピレンオキシド

ポリテトラメチレンオキシド

ポリ-ε-カプロラクトン

ポリ-ε-カプロラクトン ジオール

ポリ-ε-カプロラクトン トリオール

ポリビニルアセテート

ポリメラミン

ポリ (エチレン アジペート)

ポリ (1, 4-ブチレン アジペート)
ポリ (1, 4-ブチレン グルタレート)
ポリ (1, 2-ブチレン グリコール)
ポリ (1, 4-ブチレン スクシネート)
ポリ (1, 4-ブチレン テレフタレート)
ポリ (エチレンテレフタレート)
ポリ (2-メチル-1, 3-プロピレンアジペート)
ポリ (2-メチル-1, 3-プロピレン グルタレート)
ポリ (ネオペンチルグリコールアジペート)
ポリ (ネオペンチルグリコール セバケート)
ポリ (1, 3-プロピレン アジペート)
ポリ (1, 3-プロピレン グルタレート)
ポリビニルブチラール
ポリビニルホルマール
ポリビニルアセタール
ポリビニルプロパナール
ポリビニルヘキサナール
ポリビニルピロリドン
ポリアクリル酸エステル
ポリメタクリル酸エステル
ポリ (3-ヒドロキシブチリックアシッド)

【0177】

配向制御剤の添加量は、該制御剤の添加する液晶組成物中の液晶性化合物に対し 0.05～10 質量% 添加することが好ましい。より好ましくは 0.1～5 質量% である。

【0178】

[円偏光板]

本発明の位相差板は、反射型液晶表示装置において使用される $\lambda/4$ 板、光ディスクの書き込み用のピックアップに使用される $\lambda/4$ 板、あるいは反射防止膜

として利用される $\lambda/4$ 板として、特に有利に用いることができる。 $\lambda/4$ 板は、一般に偏光板（本明細書において偏光膜を含む意味で用いる。以下、同様である）と組み合わせた円偏光板として使用される。よって、位相差板と偏光膜とを組み合わせた円偏光板として構成しておく、容易に反射型液晶表示装置のような用途とする装置に組み込むことができる。偏光膜には、ヨウ素系偏光膜、二色性染料を用いる染料系偏光膜やポリエーテル系偏光膜がある。ヨウ素系偏光膜及び染料系偏光膜は、一般にポリビニルアルコール系フィルムを用いて製造する。偏光膜の透過軸は、フィルムの延伸方向に垂直な方向に相当する。偏光膜は、一般に両側に保護膜を有する。ただし、本発明の位相差板を用いる場合、光学異方性層自身や透明支持体を偏光膜の片側の保護膜として機能させることができる。透明支持体とは別に保護膜を用いる場合は、保護膜として光学的等方性が高いセルロースエステルフィルム、特にトリアセチルセルロースフィルムを用いることが好ましい。

【0179】

本発明の位相差板からなる広帯域 $\lambda/4$ と、偏光板とから円偏光板を作製する際は、偏光板、位相差が π である層、位相差が $\pi/2$ である層の順に積層することが好ましく、該偏光板（又は偏光膜）の偏光透過軸と位相差が π である層の遅相軸が $15^\circ \pm 5^\circ$ であることが好ましく、 $15^\circ \pm 3^\circ$ であることがより好ましい。一般に入手可能な長尺状の偏光板は長尺の長手方向に偏光の吸収軸があり、それに直交する方向に偏光透過軸がある。したがって円偏光板を偏光板と広帯域 $\lambda/4$ 板から作製する場合には位相が π である層を支持体の長手方向に対し実質的に 75° にすることが好ましい。特開 2 0 0 2 - 8 6 5 5 4 号公報に偏光の吸収軸が長手方向に対し実質的に 45° である偏光板の技術が開示されている。かかる偏光板の場合には、位相が π である層の遅相軸を偏光の吸収軸に対し 15° 又は 75° にすることが好ましい。

【0180】

[画像表示装置]

本発明の画像表示装置の一態様は、液晶セル及び両側に配置された二枚の偏光素子からなる液晶表示装置であって、偏光素子の少なくとも一方が、透明保護膜

、偏光膜、及び本発明の位相差板からなることを特徴とする。前記位相差板は、位相差が π である層及び位相差が $\pi/2$ である層を積層してなる $\lambda/4$ 板であるのが好ましく、位相差が π である層を偏光膜側にして積層するのが好ましい。また、本発明の位相差板と偏光膜とを一体化して（好ましくは上記構成で一体化して）円偏光板とした後に、画像表示装置に組み込むこともできる。

本発明の位相差板、円偏光板及び画像表示装置についての詳細（例えば、各種の液晶表示装置の構成、液晶セル等）については、特開 2001-166144 号公報の第 129 段落～第 192 段落に記載の内容を適用できる。

【0181】

【実施例】

[実施例 1]

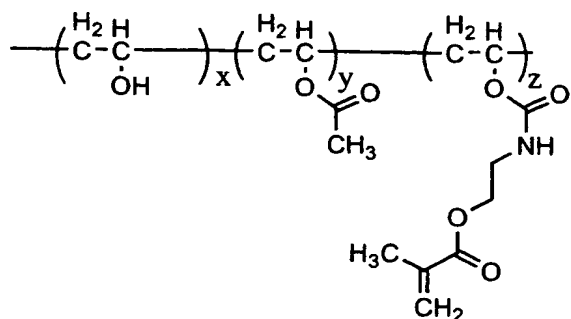
<単層位相差板の作製>

厚さ $100\mu\text{m}$ 、幅 150mm 、長さ 200m の光学的に等方性のトリアセチルセルロースフィルムを透明支持体として用いた。配向膜（下記構造式のポリマー）の希釈液を透明支持体の片面に連続塗布し、厚さ $0.5\mu\text{m}$ の配向膜を形成した。次いで、透明支持体の長手方向に対し左手 30° の方向に連続的にラビング処理を実施した。

【0182】

配向膜用ポリマー

【化 85】



$x = 97$, $y = 2$ $z = 1$ (モル比)

【0183】

ラビング処理を行った配向膜の上に、下記の組成の塗布液をバーコーターを用

いて連続的に塗布、乾燥、及び加熱（配向熟成）し、さらに紫外線照射して光学異方性層（A）を形成した。光学異方性層は透明支持体の長手方向に対して 30° の方向に遅相軸を有していた。なお、光学異方性層（A）の膜厚は 550 nm におけるレターデーション値（ R_{e550} ）が 265 nm となるように調整し、約 $2.4\text{ }\mu\text{m}$ であった。

【0184】

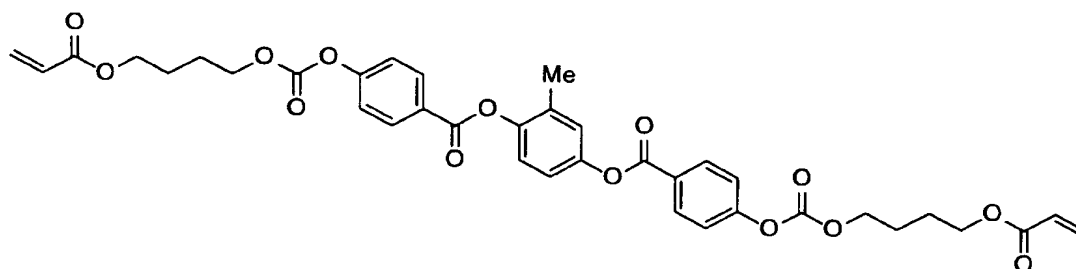
光学異方性層（A）塗布液組成

下記の棒状液晶性化合物（I-1）	14.5 質量部
下記の増感剤	0.15 質量部
下記の光重合開始剤	0.29 質量部
架橋性ポリマー（K-1）	0.30 質量部
メチルエチルケトン	84.8 質量部

【0185】

棒状液晶化合物（I-1）

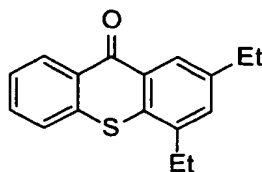
【化86】



【0186】

増感剤

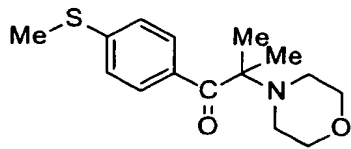
【化87】



【0187】

光重合開始剤

【化 88】



【0188】

＜積層位相差板（ $\lambda/4$ 板）の作製＞

上記で作製した単層位相差板に、光学的異方性層（A）の遅相軸に対し右手60°であり、かつ長手方向に対し右手30°になるように連続的にラビング処理を施した。

【0189】

ラビング処理を行った単層位相差板の上に、下記の組成の塗布液を、バーコーターを用いて連続的に塗布、乾燥及び加熱（配向熟成）し、さらに紫外線照射して、厚さ1.2 μm の光学的異方性層（B）を形成し、積層位相差板101を作製した。

光学異方性層（B）塗布液組成

実施例1の棒状液晶性化合物	13.0 質量部
実施例1の増感剤	0.13 質量部
実施例1の光重合開始剤	0.39 質量部
実施例1の架橋性ポリマー	0.13 質量部
メチルエチルケトン	86.5 質量部

【0190】

＜45° 偏光板の作製＞

PVAフィルムをヨウ素2.0 g/L、ヨウ化カリウム4.0 g/Lの水溶液に25℃にて240秒浸漬し、さらにホウ酸10 g/Lの水溶液に25℃にて60秒浸漬後、特開2002-86554号公報の図2の形態のテンター延伸機に導入し、5.3倍に延伸し、テンターを延伸方向に対し特開2002-86554号公報の図2の如く屈曲させ、以降幅を一定に保ち、収縮させながら80℃雰囲気乾燥させた後、テンターから離脱した。延伸開始前のPVAフィルムの含水率は31%で、乾燥後の含水率は1.5%であった。

左右のテンタークリップの搬送速度差は0.05%未満であり、導入されるフィルムの中心線と次工程に送られるフィルムの中心線のなす角は、 46° であった。ここで $|L1-L2|$ は0.7m、 W は0.7mであり、 $|L1-L2|=W$ の関係にあった。テンター出口における実質延伸方向 A_x-C_x は、次工程へ送られるフィルムの中心線22に対し 45° 傾斜していた。テンター出口におけるシワ、フィルム変形は観察されなかった。

【0191】

さらに、PVA（（株）クラレ製PVA-117H）3%水溶液を接着剤としてケン化処理した富士写真フィルム（株）製フジタック（セルローストリアセテート、レターデーション値3.0nm）と貼り合わせ、さらに 80°C で乾燥して有効幅650mmの偏光板を得た。

得られた偏光板の吸収軸方向は、長手方向に対し 45° 傾斜していた。この偏光板の550nmにおける透過率は43.7%、偏光度は99.97%であった。さらに特開2002-86554号公報の図8の如く $310 \times 233\text{mm}$ サイズに裁断したところ、91.5%の面積効率で辺に対し 45° 吸収軸が傾斜した偏光板を得ることができた。

【0192】

<円偏光板の作製>

次に、上記で作製した 45° 偏光板のヨウ素を浸漬したPVAフィルム部分を富士写真フィルム（株）製フジタックと貼り合わせる代わりに片面に、支持体（トリアセチルセルロース）側をケン化処理した防眩性反射防止フィルムを、もう一方の面に支持体側をケン化処理した上記で作製した積層位相差板101を、PVA（（株）クラレ製PVA-117H）3%水溶液を接着剤としてそれぞれの支持体面を貼り合わせ、さらに 80°C で乾燥して円偏光板201を作製した。このとき、偏光膜と位相差板の長手方向が一致するように貼り合わせて、円偏光板を作製した。

【0193】

[実施例2～4（本発明）]

実施例1で、光学異方性層（A）及び（B）の形成に用いた架橋性ポリマーを

、下記表 2 に示す化合物に変更した以外は、実施例 1 と同じ方法で積層位相差板 102～104 を作製した。また、積層位相差板 102～104 を用いて、実施例 1 と同じ方法で円偏光板 202～204 を作製した。

【0194】

[比較例 1～3]

実施例 1 で、光学異方性層 (A) 及び (B) の形成に用いた架橋性ポリマーを、下記表 2 に示す化合物に変更した以外は、実施例 1 と同じ方法で積層位相差板 105～107 を作製した。また、積層位相差板 105～107 を用いて、実施例 1 と同じ方法で円偏光板 205～207 を作製した。

【0195】

【表 2】

	試料番号		光学異方性層に用いた化合物	
	位相差板	円偏光板	(A)	(B)
実施例 1	101	201	K-1	K-1
実施例 2	102	202	K-1	配向制御剤-27
実施例 3	103	203	K-16	K-16
実施例 4	104	204	K-16	配向制御剤-27
比較例 1	105	205	なし	なし
比較例 2	106	206	ポリマー 1	配向制御剤-27
比較例 3	107	207	ポリマー 2	配向制御剤-27

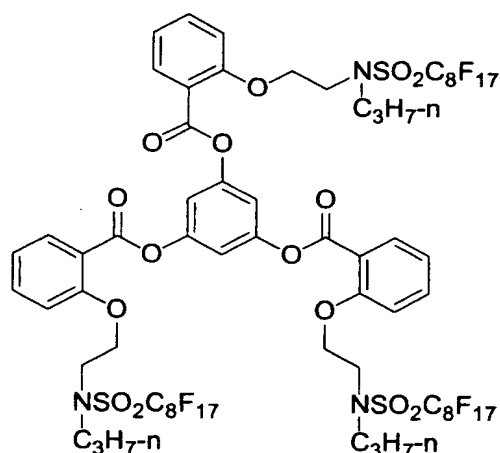
【0196】

なお、実施例で用いた化合物の δa 値は各々以下の通りである。I-1 15.7; K-1 13.1; K-16 10.7。

【0197】

配向制御剤-27

【化 89】



【0198】

ポリマー 1

MEGA F A C F-177 (大日本インキ化学工業株式会社製；架橋性基を有しないポリマー δa 値は不明；特開平 8-231958 号公報の実施例に記載の化合物)

ポリマー 2

ポリブチルアクリレート (ALDRICH 製；架橋性基を有しないポリマー δa 値 = 10.7；溶媒を除去した後に使用した)

【0199】

位相差板及び円偏光板の評価は以下に示す方法で行った。結果を表 3 中に示す。

(単層位相差板のラビング布への汚れ付着)

単層位相差板表面をラビングした後のラビング布の汚れ (白っぽく見える) を目視で評価した。

(単層位相差板の配向欠陥の評価)

表面をラビング処理する前の単層位相差板を、偏光顕微鏡下で観察し、配向欠陥の評価を行った。配向欠陥は、点欠陥と海島状の欠陥の 2 種類が観察される場合もあったため、点欠陥の個数と海島状欠陥の有無 (両方とも 1 mm^2 における平均値として算出) を評価した。

(積層位相差板の配向欠陥の評価)

円偏光板とする前の積層位相差板を偏光顕微鏡下で観察し、配向欠陥の評価を行った。配向欠陥は、点欠陥と海島状の欠陥の 2 種類が観察される場合もあったため、点欠陥の個数と海島状欠陥の有無を評価した。

【0 2 0 0】

(積層位相差板の位相差の測定及び面内ムラの評価)

積層位相差板を円偏光板とした後、円偏光板の偏光膜側（反射防止フィルム側）から光（測定波長は 4 5 0 n m、5 5 0 n m、及び 6 5 0 n m）を照射し、通過した光の位相差（レターデーション値：R e）を測定した。また、面内に位相差の大きく異なるムラのある場合もあったため、該当する円偏光板は 5 5 0 n m のみのレターデーション値の最大値と最小値を測定した。

(円偏光板の画像表示性能の評価)

シャープ製ザウルス M I - E 1 の液晶セル以下を残して円偏光板部を含め上側を全てとりはずし、上記で作製した円偏光板を貼り付け、人物画像を表示した状態を目視で観察した。

【0 2 0 1】

【表 3】

	単層位相差板評価結果				積層位相差板評価結果				画像表示性能
	汚れ付着	配向欠陥		配向欠陥		位相差			
		点欠陥	海島状	点欠陥	海島状	Re (450nm)	Re (550nm)	Re (630nm)	
実施例1	なし	10個以下	なし	10個以下	なし	113nm	137nm	145nm	良好
実施例2	なし	10個以下	なし	10個以下	なし	114nm	138nm	145nm	良好
実施例3	なし	10個以下	なし	10個以下	なし	112nm	135nm	144nm	良好
実施例4	なし	10個以下	なし	10個以下	なし	113nm	137nm	145nm	良好
比較例1	なし	10個以下	あり	100個以上	あり	測定せず	285~365nm	測定せず	色再現不良
比較例2	わずかにあり	10個以下	なし	100個以上	なし	測定せず	137~370nm	測定せず	色ムラあり
比較例3	わずかにあり	10個以下	なし	100個以上	なし	測定せず	135~368nm	測定せず	色ムラあり
理想値	なし	10個以下	なし	10個以下	なし	112.5nm	137.5nm	157.5nm	良好

【0202】

表3に示す結果より、比較例1は単層及び積層とも海島状欠陥が発生し、更に光学異方性層（A）と光学異方性層（B）は目的の交差角で遅相軸が交差せずに所望の位相差の積層位相差板が得られなかった。従って、画像表示性能も不充分であった。比較例2及び3は、海島状欠陥は発生しないもののラビング布への汚れの付着があり、積層した場合は、点欠陥が多発した。更に所望の位相差は面内に部分的に発現するのみで、画像表示性能も不充分であった。これに対し、本発明の構成に従えば、ラビング布への汚れの付着もなく光学異方性層にラビング処理をすることが可能であり、配向欠陥の少ない安定した位相差板、円偏光板が作製できる。さらに、画像表示装置に取り付けた場合も良好な画像表示性能を得ることができる。

【0203】**【発明の効果】**

本発明によれば、液晶化合物の配向を固定化した層を有する位相差板において、固定化後の表面がべとつかず、表面を布などで擦っても添加剤などが転写しない位相差板、及び該位相差板の作製に有用な液晶組成物を提供することができる。また、本発明によれば、液晶化合物の配向を固定化した層を複数有する位相差板において、上層の液晶化合物を配向させるための配向膜を実質的に用いずに液晶化合物の配向を規制し固定化する方法で作製可能な位相差板、及び該位相差板の作製に有用な液晶組成物を提供することができる。更には、該位相差板を用いた表示特性に優れた画像表示装置、及び画像表示装置の表示特性の向上に寄与する前記位相差板を用いた円偏光板を提供することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 配向を固定した液晶化合物からなる層の表面がべとつかず、表面を布などで擦っても添加剤などが転写しない位相差板及び円偏光板を提供する。

【解決手段】 液晶性化合物と、架橋性基を有する非液晶性ポリマーとを含有する液晶組成物を塗布し、該液晶性化合物の配向を固定した層を少なくとも1層有する位相差板である。また、前記位相差板と、該位相差板の波長 5 5 0 n m における位相差が実質的に π である側に、偏光の透過軸と位相差が π である層の遅相軸のなす角が 15° 又は 75° になるように偏光板とを有する円偏光板である。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 0 2 6 8 4 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 2 0 1]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地

氏 名

富士写真フイルム株式会社